# FRESENIUS'
# ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

137. BAND
FÜNFTES HEFT
MIT 21 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
1953

Z.anal. Chem.

**Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie.**
Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm, Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*.
Bis Band 58 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer

---

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 68.—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlags nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

**Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,**
**Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.**

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32.— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

**J. F. Bergmann**
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

**Springer-Verlag**
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 2440

Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

---

**Vertriebsvertretung im Ausland:**
**Lange, Maxwell & Springer Ltd., 41-45 Neal Street, London W. C. 2**

---

Band 137 **Inhaltsverzeichnis.** Heft 5

**Originalabhandlungen.**

Seite

**Musil, A.,** und **R. Pietsch,** Bestimmung von Osmium durch direkte Verbrennung. Mit 1 Textabbildung . . . . . 321

**Wolff, J. H.,** und **F. Bister,** Die jodometrische Bestimmung des Coffeins in Proben unbekannten Gehaltes. Mit 1 Textabbildung . . . . . 324

**Bister, F.,** und **J. H. Wolff,** Zur Bestimmung von Coffein neben Antipyrin 327

**Freytag, H.,** Die konduktometrische Bestimmung der Zusammensetzung von alkalischen thioglykolat- und sulfithaltigen Lösungen. Mit 11 Textabbildungen . . . . . 331

**Gastinger, E.,** Über eine spektralphotometrische Bestimmung des Nitrosophenylhydroxylamins. Mit 3 Textabbildungen . . . . . 345

---

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz- Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Graz
(Vorstand: Prof. Dr. A. Musil).

# Bestimmung von Osmium durch direkte Verbrennung.

Von
A. Musil und R. Pietsch.

Mit 1 Textabbildung.

*(Eingegangen am 11. August 1952.)*

In der gesamten Literatur wird angegeben, daß sich Osmium durch Sauerstoff direkt verbrennen läßt. Langsame Oxydation erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft[1], beim Trocknen im Trockenschrank tritt bereits Verflüchtigung als Osmiumtetroxyd ein[2]. Nach Wöhler und Metz[3] kann man Osmium bestimmen, indem man es im Sauerstoffstrom verflüchtigt, das Oxyd in alkoholischer Kalilauge auffängt, wobei das Metall als Hydroxyd abgeschieden wird.

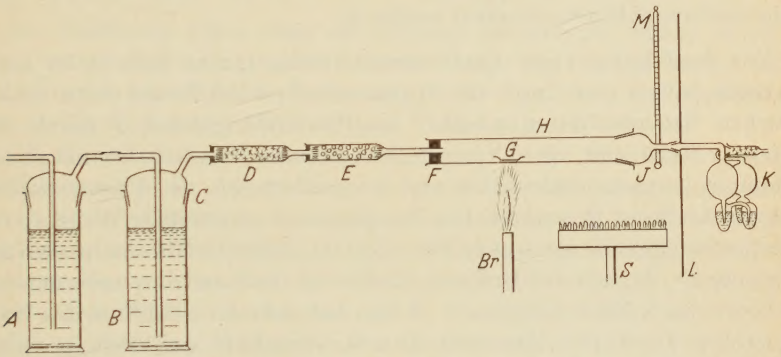


Abb. 1. Apparat zur Bestimmung von Osmium.

Wie unsere Untersuchungen zeigten, kann man das Bestimmungsverfahren wesentlich vereinfachen: Man verbrennt das Metall im Sauerstoffstrom, fängt das gebildete Osmiumtetroxyd in einem gewogenen Kaliapparat auf und findet seine Menge aus der Gewichtszunahme.

Abb. 1 zeigt die verwendete Apparatur. Der aus einer Gasflasche entnommene Sauerstoff wird in den Waschflaschen *A* und *B* durch Natronlauge bzw. Barytlauge von Kohlensäureresten befreit, in *D* durch Silicagel und in *E* durch Chlorcalcium getrocknet. Der Sauerstoff tritt dann in das Quarzglasrohr *H* ein, in dem sich in einem Schiffchen *G* das zu untersuchende Osmium befindet. Die Verbindung mit dem Kaliapparat *K* ist durch das Schliffverbindungsstück *I* hergestellt. Zwischen Kaliapparat und Verbrennungsrohr befindet sieh dic Asbestwand *L* als

Strahlungsschutz. Das Schiffchen wird in das Verbrennungsrohr eingebracht, indem man das Verbindungsstück *I* aus dem Verbrennungsrohr *H* herausnimmt und das Schiffchen mit einem Draht einschiebt. Die Schliffe müssen ohne Verwendung irgendeines Dichtungsmittels gut sitzen.

Zwischen dem Stopfen *F* und der Stelle, an der die Verbrennung stattfindet, ist genügend Zwischenraum, um keinerlei Erwärmung bei *F* zu beobachten. Der auf die Verbrennungsstelle folgende Teil des Verbrennungsrohres und das Schliffverbindungsstück *I* werden durch einen Brenner *S* auf einer Temperatur von 120 bis 130° C gehalten, die durch ein Thermometer *M* kontrolliert wird, um keinerlei Abscheidung von Osmiumtetroxyd in diesem Teil der Apparatur befürchten zu müssen. Als Schiffchen haben sich besonders glasierte Porzellanschiffchen bewährt, während solche aus unglasiertem Porzellan oder gesintertem Aluminiumoxyd stets Fehler bedingten.

Wenn das Silicagel im Rohr *D* unbrauchbar zu werden droht, lockert man den Schliff der Waschflasche *B* und schickt durch die Apparatur vom Verbindungsstück *I* an einen in der entgegengesetzten Richtung gehenden $CO_2$-freien trockenen Luftstrom, während das Rohr *D* erhitzt wird. So läßt sich das Silicagel ohne Schwierigkeiten oder Zerlegung der Apparatur regenerieren.

Der Kaliapparat wird mit 20%igerKalilauge gefüllt und kann solange verwendet werden, als die letzte Kugel noch farblos ist. Die Absorption des gebildeten Osmiumtetroxydes erfolgt meist schon in der ersten Kugel. Diese einfache Kontrolle des Absorptionsvorganges ist besonders bei Reihenuntersuchungen vorteilhaft. Die Gewichtskonstanz des Kaliapparates ist um so leichter zu erreichen, je mehr Osmiumtetroxyd bereits absorbiert worden ist.

Vor Ausführung einer Osmiumbestimmung macht man einen Leerversuch, indem man durch die Apparatur ohne Schiffchen einen mittelstarken Sauerstoffstrom schickt, das Verbindungsstück *I* durch den Brenner *S* erwärmt, den kleingestellten Brenner Br anzündet und dessen Flamme langsam entleuchtet und vergrößert, bis die Flammenspitze gerade das Rohr *H* erreicht. Die Temperatur war auf diese Weise an der Verbrennungsstelle stets etwa 600—620° C. Nach 10 min löscht man den Brenner *Br*, danach den Brenner *S*, während der Gasstrom unvermindert belassen wird. Nach weiteren 3—4 min hat sich der Schliffteil des Kaliapparates durch den Gasstrom so weit abgekühlt, daß sich der Kaliapparat leicht aus dem Schliffverbindungsstück herausnehmen läßt. Man bestimmt das Gewicht nach 10 min Abkühlen neben der Waage. Die ganze Operation wird wiederholt, bis das Gewicht des Kaliapparates konstant bleibt.

Das zur Verbrennung verwendete Osmium wurde auf zweierlei Weise vorbereitet. Einmal löste man das Osmium in geschmolzenem Zink, löste letzteres mit Salzsäure heraus, nutschte ab, trocknete bei 160—180° C und behandelte nach Abkühlen neuerlich durch 6 Std mit konzentrierter Salzsäure. Bei der zweiten Behandlung geht ein Rest an Zink in Lösung, der vor der Trocknung nicht zu entfernen ist. Man nutschte wieder ab, trocknete, erhitzte im Kohlendioxydstrom auf 700° C, behandelte 10 min mit Wasserstoff und ließ im $CO_2$-Strom erkalten. Die zweite Art der

Vorbereitung des Osmiums bestand aus einem Aufschluß mit Ätzkali-Salpeter, Lösen der Schmelze in Wasser und hydrolytischer Fällung. Es ergab sich bei den Versuchen kaum ein Unterschied zwischen den beiden verschieden vorbereiteten Metallen.

Man wog das Osmium in ein Schiffchen ein, brachte es in der bereits geschilderten Weise in das Verbrennungsrohr und verfuhr weiter wie bei dem Leerversuch. Das Osmium verbrannte unter Aufglühen, während sich die Kalilauge in der ersten Kugel sofort braun färbte. Verbrennungszeit war stets 15 min. Der Faktor von Osmium zu Osmiumtetroxyd ist 1,33. Es wurden beispielsweise folgende Ergebnisse erzielt:

| Os mg | $OsO_4$ mg theoretisch | $OsO_4$ mg gefunden | Fehler % |
|---|---|---|---|
| 2,73 | 3,63 | 3,60 | — 1,0 |
| 3,60 | 4,78 | 4,73 | — 1,1 |
| 5,00 | 6,65 | 6,58 | — 1,0 |
| 6,45 | 8,57 | 8,50 | — 0,8 |
| 6,85 | 9,11 | 9,05 | — 0,6 |
| 9,90 | 13,16 | 13,10 | — 0,4 |
| 24,90 | 33,18 | 32,80 | — 0,9 |

Im Schiffchen blieb stets ein geringer Rückstand, dessen Gewicht aber unterhalb der Empfindlichkeit der Waage lag. Der Rückstand hatte eine braune bis schwarze Farbe und dürfte Osmiumdioxyd darstellen, das als Nebenprodukt bei derartigen Verbrennungen entsteht.

Die Genauigkeit der Osmiumbestimmung dürfte sich durch gewisse Verfeinerungen der Apparatur noch wesentlich verbessern lassen, z. B. durch Verwendung eines Quarzglasrohres mit engerem Lumen als es zur Verfügung stand, durch Benützung eines Kaliapparates, der in gebrauchsfertigem Zustand das Gewicht von 20 g nicht überschreitet, durch seitliches Einleiten des Gasstromes bei *F*, so daß das Schiffchen von *F* aus eingebracht werden kann und schließlich durch direkte Verbindung des Kaliapparates mit dem Verbrennungsrohr durch Schliffe ohne Verbindungsstück.

## Zusammenfassung.

In Weiterführung früherer Arbeiten am hiesigen Laboratorium, welche Untersuchungen die Fällbarkeit der Platinmetalle Palladium, Platin, Rhodium und Iridium mit Thioformamid und weiterhin die Trennung Palladium-Iridium mittels Thioformamid beinhalten[4], beschäftigt sich vorliegende Arbeit mit einer einfachen Bestimmungsmethode für das Osmium durch direkte Verbrennung im Sauerstoffstrom und Auswaage des in einem Kaliapparat aufgefangenen Osmiumtetroxydes. Die hier angegebene Bestimmung dürfte sich besonders für Reihenuntersuchungen eignen.

**Literatur.**

[1] Claus, C.: Journ. f. prakt. Chem. **80**, 305 (1860). — [2] Sulc O.: Z. f. anorg. Chem. **19**, 332 (1899). — [3] Wöhler, L., u. L. Metz: Z. f. anorg. Chem. **149**, 301 (1925). — [4] Gagliardi, E., u. R. Pietsch: Monatsh. f. Chem. **82**, 432, 656 (1951); **83**, 487 (1952); vgl. diese Z. **136**, 298 (1952).

Prof. Dr. A. Musil, Graz, Universitätsplatz 1.

---

Aus der Chemischen Abteilung der Asta-Werke A.-G.,
Chemische Fabrik, Brackwede i. W. (Leiter: Dr. habil. H. Arnold).

# Die jodometrische Bestimmung des Coffeins in Proben unbekannten Gehaltes.

Von
**J. H. Wolff** und **F. Bister.**

Mit 1 Textabbildung.

*(Eingegangen am 16. September 1952.)*

Die jodometrische Bestimmung des Coffeins nach Wallrabe[1] gibt unter den im Original angegebenen Bedingungen richtige Werte.

Aus einer angesäuerten Coffeinlösung wird mit einer bekannten und überschüssigen Menge 0,1 n Jodlösung im Meßkolben das schwer lösliche Coffein-Polyjodid $C_8H_{10}O_2N_4 \cdot HJ \cdot J_4$ gefällt. Nach Auffüllen und Abfiltrieren des Niederschlages, (der mit Thiosulfat reagieren würde), durch ein Faltenfilter, wird der Jodüberschuß im Filtrat mit Thiosulfat bestimmt.

Die zu bestimmende Coffeinmenge darf hierbei nur in engen Grenzen schwanken (s. Tab. S. 325), wenn nicht größere Fehler auftreten sollen[2, 3]. Bei der Bestimmung unbekannter Mengen sind daher mehrere Voranalysen nötig, um den Coffeingehalt ungefähr zu ermitteln. Diese Tatsache führt oft zu Schwierigkeiten infolge Materialmangels, wenn nur wenig Coffein im Untersuchungsmaterial enthalten ist, und zu Zeitverlust, besonders wenn störende Substanzen abgetrennt werden müssen.

Wir versuchten, die Wallrabe-Methode so zu verändern, daß richtige Werte auch mit sehr *unterschiedlichen* Coffeinmengen erhalten werden. Dabei ließ sich zeigen, daß die nach dem Auffüllen herrschende Jod-Endkonzentration (JEK), also die Konzentration des in Lösung verbleibenden, überschüssigen Jods, ausschlaggebend ist für die Größe und das Vorzeichen der Fehler (Abb. 1), wenn die anderen Bedingungen gleichgehalten werden*.

* Zu grundsätzlich gleichem Ergebnis kommt P. Hagedorn[2]; hingegen enthält seine Tabelle (Seite 430) offensichtlich falsche Zahlen. In seiner Arbeitsvorschrift Nr. 2 zur Bestimmung des Coffeins in Coffea ∅ liegt jedoch die JEK richtig in dem für Gehaltsbestimmungen günstigen Bereich des geringsten Fehlers. — Bromometrische Methoden zur Bestimmung des Coffeins sind schon von H. B. Haag[4] und R. A. Hatcher und R. L. Hatcher[5], vor allem aber von Villanua[6] vorgeschlagen worden.

Während der Grund für den Minusfehler in der sich steigernden Löslichkeit des Polyjodids mit geringer werdender JEK[2] und in der Dissoziation des Polyjodid-Komplexes zu suchen ist, konnte die Ursache des Plusfehlers nicht restlos geklärt werden. Eine regelrechte Adsorption von Jod[2] an dem ausfallenden Niederschlag konnten wir nicht nachweisen. Stark unterschiedliche Coffeinmengen ergeben nämlich praktisch gleiche, immer nur JEK-abhängige Fehler. Hieraus folgt, daß auch die Bildung höherer Polyjodide nicht zur Erklärung herangezogen werden kann, da hier ebenfalls unterschiedliche Coffeinmengen wechselnde absolute Fehler

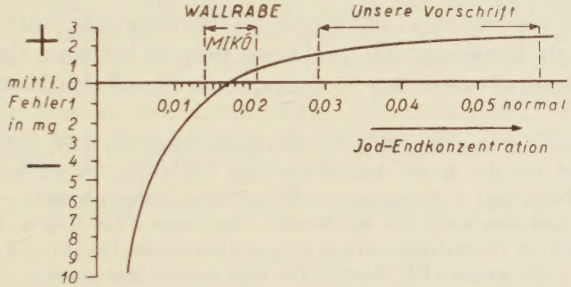


Abb. 1. Mittlere Fehler bei verschiedener JEK (ermittelt aus 150 Bestimmungen).

bei sonst gleichen Bedingungen verursachen müßten. Wie Vergleiche mit schnell unter Druck durch Glasfilter filtrierten Lösungen ergaben, beruht ein Teil des Plusfehlers, aber nur 0,5 mg bei JEK 0,03 n, auf Jodverdunstung während der ziemlich langsam verlaufenden Filtration. Eine Druckfiltration würde also kaum Vorteile bringen.

Die Betrachtung verschiedener Ausführungsvorschriften für die jodometrische Coffeinbestimmung zeigt (Tab.), daß man mit der Originalvorschrift von Wallrabe und deren Modifikation nach Mikó[7] bei den vorgeschriebenen Coffein-Einwaagen in einen engen JEK-Bereich gelangt, worin der Schnittpunkt der Fehlerkurve mit der Abszisse liegt. Diese beiden Vorschriften ergeben also mittlere Fehler (Abb. u. Tab.), die stets unter 1 mg liegen. — Hingegen verursacht der Jodüberschuß

*Ausführungsformen der verschiedenen jodometrischen Coffeinbestimmungen.*

| Vorschrift | Einwaage Reincoffein mg | Meß-Kolben ml | Jodlsg. Zugabe ml | Säure 2 n ml | JEK n | Mittlerer Fehler mg |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Wallrabe[1] . . . . | min. 45,6* | 50 | 20 | 5 | 0,021 | + 0,7 |
| | max. 63,6 | | | | 0,014 | — 0,9 |
| Mikó[7] . . . . . | 150 | 100 | 50 | 12,5 | 0,019 | + 0,4 |
| Erg. B 6 z. DAB 6 . | 100 | 100 | 50 | 5 | 0,029 | + 1,5 |
| Unsere | 10 | 100 | 60 | 5 | 0,058 | + 0,5** |
| Vorschrift . . . . | 150 | | | | 0,029 | — 0,5** |

* Der Minimalwert errechnet sich aus der von Wallrabe für Coff. natr. benzoic. angegebenen Mindesteinwaage von 0,6 g und dem Mindestgehalt nach DAB 6 von 38% Reincoffein im Coff. natr. benzoic., der Maximalwert aus der Höchsteinwaage von 0,73 g und dem nach dem DAB 6 zu erwartenden Höchstgehalt von 43,5% Reincoffein im Coff. natr. salicylic.

** Nach Abzug des Korrekturwertes von 2 mg.

bei der Vorschrift des Erg. B 6 eine JEK von 0,029 n und damit einen Fehler von + 1,5 mg. Durch Erhöhung der Einwaage auf 150 mg Reincoffein oder durch einen Korrekturwert von — 1,5 mg wäre diese Methode zu verbessern.

Für unser Ziel, die Bestimmung stark unterschiedlicher Coffeinmengen, stehen folgende Wege offen:

Aus der Fehlerkurve (Abb.) ergibt sich, daß im ganzen Bereich von JEK 0,03 n bis 0,06 n ein beinahe konstanter, also korrigierbarer Plusfehler eine ausreichend genaue Bestimmung auch dann zuläßt, wenn die JEK infolge wechselnden Coffeingehaltes der Einwaage stark schwankt. Setzt man als Korrekturwert — 2,0 mg fest, so betragen die mittleren Fehler in diesem Bereich nur ± 0,5 mg, was für die Praxis ausreichend erscheint.

Weiter ließe sich nach der Titration und Berechnung der JEK jeder zugehörige Korrekturwert aus der Kurve entnehmen und anbringen. Es ist uns aber unter üblichen Bedingungen nicht gelungen, Mittelwerte besser als auf ± 1 mg zu reproduzieren, und dies auch nur im Bereich über etwa JEK 0,02 n. Bei kleinerer JEK aber wird die Reproduzierbarkeit langsam schlechter bis auf ± 4 mg. Deshalb läßt sich nicht der ganze JEK-Bereich für eine genaue Bestimmung verwenden.

Es wäre weiter möglich, Jodlösung je nach Coffeingehalt solange zuzugeben, bis eine JEK von 0,015 n bis 0,020 n erreicht ist, die man ohne Eingriff in das System grob photometrisch (z. B. Becherglascolorimeter nach Lange) messen kann. Leider muß man nach jeder Jodzugabe den Niederschlag aufwirbeln, zur nächsten Messung wieder abzentrifugieren und endlich den *genauen* Jodüberschuß titrimetrisch bestimmen. Ermutigende Vorversuche wurden der Umständlichkeit des Verfahrens wegen abgebrochen, wie auch Versuche, die JEK in *der* Weise einzustellen, daß man die Lösung durch ein Glasfilter in eine Photometer-Küvette hochsaugt.

Der erste Weg schien uns der zweckmäßigste zu sein. Wir geben dafür folgende Arbeitsvorschrift.

*Arbeitsvorschrift.* Im 100 ml-Meßkolben wird die zu bestimmende Coffeinlösung, die zwischen 10 mg und 150 mg Coffein enthalten darf, mit 5 ml 2 n Schwefelsäure und 60 ml 0,1 n Jodlösung versetzt, aufgefüllt und nach Konzentrationsausgleich durch ein trockenes 9 cm-Faltenfilter und einen trockenen Trichter in einen trockenen Erlenmeyerkolben filtriert, nachdem die ersten 30 ml Filtrat verworfen worden sind. Man titriert je nach JEK und Bürettenvolumen 1 mal 50 ml oder 2 mal 25 ml des Filtrates mit 0,1 n Thiosulfatlösung auf Stärkeentfärbung. 1 ml 0,1 n Jod entspricht 4,85 mg Coffein.

Vom Ergebnis wird der Korrekturwert, 2,0 mg, abgezogen. Die Jodlösung enthält 25 g Kaliumjodid und die erforderliche Menge Jod (ca. 13 g Handelsjod) im Liter.

Sollen nur 50 ml Jodlösung vorgelegt werden, so darf die Coffeinmenge nur maximal 100 mg betragen.

---

Für eifrige und gewissenhafte Mitarbeit sind wir Herrn S. Neufeldt sehr zu Dank verpflichtet.

## Zusammenfassung.

1. Die jodometrische Bestimmung des Coffeins nach Wallrabe ist nur anwendbar, wenn die zu bestimmende Coffeinmenge von vornherein genügend genau bekannt ist. Weichen die Einwaagen von Reincoffein von den Angaben der Originalvorschrift ab, so ergeben sich größere Fehler.

2. Die Abhängigkeit des Fehlers von der Jod-Endkonzentration wird aufgezeigt.

3. Eine Arbeitsvorschrift zur Bestimmung von Coffeinmengen zwischen 10 und 150 mg wird gegeben.

### Literatur.

[1] Wallrabe, G.: Apoth.-Ztg. **46**, 341 (1931). — Chem. Zbl. **1931** II, 1170; vgl. diese Z. **92**, 55 (1933). — [2] Hagedorn, P.: Apoth.-Ztg. **92**, 430 (1952). — [3] Sartorius, F., u. W. Ottemeier: Z. Unters. Lebensmitt. **58**, 353 (1929); vgl. diese Z. **81**, 258 (1930). — [4] Haag, H. B.: J. Amer. Pharmac. Ass. **22**, 21 (1933). — Chem. Zbl. **1933** I, 3109; vgl. diese Z. **97**, 361 (1934). — [5] Hatcher, R. A., u. R. L. Hatcher: J. Amer. Pharmac. Ass. **24**, 262 (1935). — Chem. Zbl. **1936** I, 589. — [6] Villanua, L.: Anales de la Real Academia de Farmacia **1948**, 707; ref.: Apoth.-Ztg. **1950**, 62. — [7] Mikó, G.: ref.: Chem. Zbl. **1932** II, 1484.

J. H. Wolff, Brackwede i. W., Bielefelder Straße 83.

---

Aus der Chemischen Abteilung der Asta-Werke A.-G.,
Chemische Fabrik, Brackwede i. W. (Leiter: Dr. habil. H. Arnold).

# Zur Bestimmung von Coffein neben Antipyrin.

Von
F. Bister und J. H. Wolff.

*(Eingegangen am 16. September 1952.)*

Eine Reihe von Arzneimitteln enthält nebeneinander Antipyrin und Coffein. Antipyrin läßt sich in solchen Gemischen ohne weiteres neben Coffein exakt und schnell bestimmen[1]. Dagegen erfordert die jodometrische Coffeinbestimmung (vgl. voranstehende Mitteilung) eine quantitative Abtrennung des Antipyrins, das sonst wechselnde Mengen Jod verbrauchen würde.

Zwar hat Emery[2] zur Bestimmung der beiden Komponenten nebeneinander eine gravimetrische Methode angegeben, bei der man Antipyrin in 4-Jod-Antipyrin überführt, dann Coffein und Jod-Antipyrin gemeinsam wägt, den Jodgehalt dieser Auswaage als AgJ bestimmt und daraus Antipyrin berechnet. Dieses Verfahren ist aber naturgemäß langwierig.

Die Trennung des Coffeins vom Antipyrin kann nach einer Vorschrift von Mikó[3] erfolgen, der Coffein auf Grund seiner Schwerlöslichkeit in Äther von „Amidopyrin" (hier vermutlich = 4-Amino-antipyrin) abtrennt: Antipyrin verhält sich hierbei ähnlich wie sein 4-Amino-Derivat. Die Methode ist jedoch ungenau (etwa 10% Fehler). — Bessere Ergebnisse sind nach einem schon von Fernau[4] angegebenen und dann von Waissmann[5] bearbeiteten Verfahren zu erhalten, bei dem Antipyrin als schwerlösliches Pikrat abgetrennt wird. Diese Methode ist aber umständlich. — „Kalignost" (= Tetraphenylbornatrium)[6] gibt nach O. E. Schultz[7] mit Coffein keine, mit Antipyrin dagegen eine schwerlösliche Fällung. Der hohe Preis von Kalignost steht seiner Verwendung für die gewünschte Trennung im Wege.

Ähnlich wie Patein[8] Antipyrin und Pyramidon, trennten wir das Antipyrin vom Coffein durch Überführung in 4,4′-Methylen-di-antipyrin. Bei Einwaagen mit einem Coffeinanteil zwischen 60 und 100 mg und bei bestimmter Arbeitsweise erhielten wir stets befriedigende Werte. Doch stellte es sich heraus, daß diese Ergebnisse durch Fehler-Kompensation zustande kamen, und daß bei coffeinarmen oder coffeinfreien Proben bis zu 15 mg „Coffein" vorgetäuscht werden konnten. Wegen dieser Unsicherheit verließen wir die Methode.

Angeregt durch eine Arbeit von Valentin und Brodersen-Kirchübel[9] über die chromatographische Trennung einiger Antipyretica gelang uns auch eine einfache und quantitative Isolierung von Antipyrin und Coffein an Aluminiumoxyd, das nach Lederer[10] mit Eisen(III)-chlorid beladen ist. Wegen der praktischen Bedeutung auch dieser Trennung halten wir die Mitteilung unserer Versuche und Arbeitsvorschrift für berechtigt.

Valentin u. Mitarb. versetzen $Al_2O_3$ mit eingestellter ätherischer $FeCl_3$-Lösung und beladen es so mit einer bestimmten Menge Eisen, je nach der vorzunehmenden Trennung. Das ätherfeuchte Adsorbens wird getrocknet und in üblicher Weise zur Chromatographie verwendet. — Die Trennung Antipyrin-Pyramidon führt Valentin mit einer 4,5 mg $Fe^{+++}$ pro Gramm $Al_2O_3$ enthaltenden Säule und mit Benzol als Elutionsmittel aus. Antipyrin gibt hierbei eine orangerote Zone.

Für die Trennung Antipyrin — Coffein haben sich in unseren Versuchen ein Fe-Gehalt von 8 mg pro Gramm $Al_2O_3$ und als Elutionsmittel Chloroform + Petroläther (1:0,6) bewährt. Dieses Gemisch hat gegenüber Benzol vor allem den Vorteil größerer Flüchtigkeit. Der Zusatz von Petroläther zum Chloroform verzögert die Wanderung der Antipyrin-Zone, so daß Coffein mit einer bestimmten Menge Lösungsmittel quantitativ eluiert werden kann; die Antipyrin-Zone erreicht hierbei noch nicht das Säulenende. — Vom Coffein mitgeführte, geringe $Fe^{+++}$-Mengen können leicht davon abgetrennt werden, wenn der Trockenrückstand des Eluats unter Erwärmen in Na-Acetatlösung aufgenommen und für die Coffeinbestimmung in einen Meßkolben filtriert wird.

Durch anschließendes Eluieren mit Methanol kann auch Antipyrin quantitativ erhalten werden. Nachdem das Eisen wie in der Coffeinfraktion abgetrennt ist, kann Antipyrin jodometrisch bestimmt werden[1] (siehe Nr. 5 der Tabelle). Die Elution mit Methanol dürfte auch bei der von Valentin beschriebenen Antipyrin-Pyramidon-Trennung anwendbar sein.

Wir stellen die Eisen-$Al_2O_3$-Säulen etwas anders her als Valentin. Zunächst ersparen wir uns die titrimetrische Einstellung der Eisenlösung. Durch Zusatz von 0,6 Tln. Petroläther wird die Löslichkeit von $FeCl_3$ in Chloroform gerade so weit erniedrigt, daß bei kurzem Schütteln eine praktisch gesättigte $FeCl_3$-Lösung entsteht. 50 ml davon auf 25 g $Al_2O_3$ gegossen geben eine Säulenfüllung von 17 mm Durchmesser und etwa 100 mm Länge* mit richtigem Eisengehalt. — Für Einzelbestimmungen verzichten wir überdies darauf, einen Vorrat von trockenem, eisen-

* Sie ist ausreichend für Einwaagen bis etwa 150 mg Antipyrin und 150 mg Coffein; für Antipyrinmengen bis 300 mg ist eine doppelt so lange Säule zu verwenden.

beladenem $Al_2O_3$ herzustellen. Wir bereiten uns für jede Trennung das Adsorbens neu aus $Al_2O_3$, $FeCl_3$ (subl.) und dem Chloroform Petroläther-Gemisch und schwemmen die Suspension in das Rohr. Dies ist deshalb kein Nachteil, weil wir mit dem gleichen Lösungsmittel das Adsorbens herstellen, einschwemmen und das Chromatogramm waschen. — Für Serienbestimmungen ist die Methode von VALENTIN vorzuziehen.

Chloroform ist ein besseres Lösungsmittel als Benzol für Coffein, Antipyrin und eventuell weitere Komponenten. Nach dem Einschlämmen des Adsorbenses gibt man zweckmäßig eine etwa 2 cm hohe Schicht Chloroform auf die Säule und löst darin die gewogene Tablette oder pulverförmige Analysensubstanz. Als weiterer Vorteil erscheint hier das hohe spezifische Gewicht des Chloroforms, auf dem Tabletten im allgemeinen schwimmen; ihre Auflösung kann dadurch leicht kontrolliert und durch Zerdrücken mit dem Glasstab beschleunigt werden. Ein Löserückstand (z. B. Stärke aus der Tablette) stört nicht. — Das Einschlämmen und Waschen der Säule läßt sich durch vorsichtiges Drücken mittels eines Hand-Druckballons von oben her beschleunigen, wenn auch dadurch die Antipyrin-Zone im Innern der Säule etwas durchhängt.

Ist neben Antipyrin und Coffein noch Phenacetin vorhanden, so erscheint dieses bei dem angegebenen Eisengehalt der Säule als schwach braune Zone, die schneller als die Antipyrin-Zone wandert. Mit dem Coffein erscheint der größte Teil des Phenacetins, das an sich die jodometrische Coffeinbestimmung nicht stört; es führt jedoch Eisen mit (zum Teil als nicht-wasserbeständiger Eisenkomplex). Bei der beschriebenen Abtrennung des Eisens vom Coffein wird auch die Hauptmenge des Phenacetins abfiltriert*.

In der folgenden Tabelle sind Analysenbeispiele zusammengestellt, die die Zuverlässigkeit der Methode aufzeigen. Derartige Einzeltrennungen sind einschließlich der Säulenherstellung bis zur titrierfähigen Coffeinlösung im Meßkolben innerhalb von 30 min durchzuführen.

*Arbeitsvorschrift.*

*1. Vorbereitung des Rohres.* In einem 100 ml-ERLENMEYER-Schliffkolben werden 50 ml Lösungsmittelgemisch ($CHCl_3$ + Petroläther, Kp. 30—60° C, im Volumenverhältnis 1:0,6, über $K_2CO_3$ getrocknet) mit einer etwa haselnußgroßen Menge von sublimiertem, trockenem $FeCl_3$ versetzt. Man verschließt den Kolben *sofort*, schüttelt kräftig etwa 1 min lang, gießt die gelbbraune Lösung auf 25 g $Al_2O_3$ nach BROCKMANN, das man schnell und gleichmäßig verrührt. Diese Aufschlämmung bringt man direkt in das Chromatographie-Rohr (17 × 200 mm mit Hahn) mit einem Wattestopfen am unteren Ende und läßt das Lösungsmittel bis zur oberen Kante der 100 mm langen Säule auslaufen.

*2. Trennung des Antipyrins von Coffein.* Man gibt etwa 20 mm hoch Chloroform in das Rohr, läßt die gewogene Tablette hineinfallen, zerdrückt die schwimmenden Bröckchen mit einem Glasstab und läßt die Lösung in die Säule eintreten. Glasstab und Wände werden aus einer Spritzflasche 2 mal mit 1—2 ml Lösungsmittelgemisch gespült. Feinpulvrige Analysen-Substanzen werden aus dem Wägeschiffchen mit Chloroform auf die Säule gespült.

Die Säule wird jetzt mit insgesamt 70 ml Lösungsmittelgemisch gewaschen, das Eluat im ERLENMEYER-Kolben aufgefangen und auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht. Man löst den Rückstand in etwas heißem Wasser mit einer Spatelspitze

* Wie die Trennung Antipyrin/Coffein durchzuführen ist, wenn an Stelle oder neben Phenacetin noch andere Komponenten (z. B. Acetylsalicylsäure, Pyramidon, Novalgin, Cardiazol) vorhanden sind, muß weiter untersucht werden.

Natriumacetat, kühlt, filtriert durch ein 7 cm-Faltenfilter in einen 100 ml-Meßkolben, wiederholt das Lösen, Kühlen und Filtrieren (ohne Natriumacetatzusatz), spült Lösungsreste quantitativ auf das Filter und betropft endlich den oberen Filterrand mit Wasser. Das Volumen der in den Meßkolben filtrierten Lösung darf 30 ml nicht überschreiten.

*Analysenbeispiele.*

| Nr. | Begleitsubstanzen | Einwaage mg | gefunden[a] Coffein mg | Coffein mg | Fehler mg |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Antipyrin | 148 | 12,8 | 13,5 | +0,7 |
| | Phenacetin | 132 | | | |
| | Stärke | 152 | | | |
| 2 | Antipyrin | 154 | 52,8 | 52,6 | −0,2 |
| | Phenacetin | 141 | | | |
| | Stärke | 177 | | | |
| 3 | 1 Tablette 515,0 mit 10% Coffein | | (51,5) | 50,7 (=9,9%) | — |
| 4 | 2 Tabletten 977,4 mit 10% Coffein | | (97,7) | 96,1 (=9,8%) | — |
| 5 | Antipyrin | 151,4[b] | 51,4 | 51,3 | −0,1 |
| | Phenacetin | 150 | | | |
| | Stärke | 161 | | | |

[a] Jodometrisch bestimmt (vgl. voranstehende Mitteilung).
[b] Jodometrisch bestimmt nach[1], gefunden: 151,5 mg.

Jetzt kann die jodometrische Coffeinbestimmung erfolgen (vgl. voranstehende Mitteilung).

Soll gleichzeitig Antipyrin bestimmt werden, so wird die in der Säule verbliebene, orangerote Antipyrinzone mit Methanol eluiert, bis das ablaufende Methanol nur noch schwach gelb erscheint. Das Eluat wird mit 15 Tropfen konzentrierter Ammoniaklösung und einer Spatelspitze Natriumacetat versetzt und zur Trockene verdampft. Man nimmt 4mal in heißem Wasser auf und filtriert in einen 200 ml-Erlenmeyer-Schliffkolben. Nach dem Abkühlen kann jetzt Antipyrin jodometrisch bestimmt werden[1].

Für sorgfältige Mitarbeit auch bei diesen Untersuchungen danken wir Herrn S. Neufeldt herzlich.

## Zusammenfassung.

1. Es wird eine chromatographische Trennung von Antipyrin und Coffein, aufbauend auf dem Verfahren von Valentin, angegeben.

2. Beide Stoffe lassen sich dadurch aus *einer* Einwaage jodometrisch bestimmen.

**Literatur.**

[1] D. A. B. 6, Erg. B. 6, S. 436 (1941). — [2] Emery, W. O., u. S. Palkin: J. Ind. a. Engin. Chem. 7, 519 (1915). — [3] Mikó, G.: ref. Chem. Zbl. 1932 I, 1558. — [4] Fernau, A.: Z. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 55, 401 (1917); vgl. diese Z. 57, 586 (1918). — [5] Waissmann, G.: Pharmaz. J. (russ.) 14, 15 (1941); ref. Chem. Zbl. 1942 I, 3234. — [6] Wittig, G.: Liebigs Ann. 563, 118, 126 (1949). [7] Schultz, O. E., u. G. Mayer: Apoth.-Ztg. 92, 358 (1952). — [8] Patein, G.: J. Pharm. Chim. [6] 22, 5 (1905). — [9] Valentin, J., u. G. Brodersen-Kirchübel: Apoth.-Ztg. 92, 324 (1952). — [10] Zit. b. Zechmeister, L., u. L. v. Cholnoky: „Die chromatogr. Adsorptionsmethode", Wien 1937.

Dr. F. Bister, Brackwede i. W., Bielefelder Straße 83.

Aus dem Forschungslaboratorium der Wella AG., Darmstadt, und der Ondal GmbH., Hünfeld.

# Die konduktometrische Bestimmung der Zusammensetzung von alkalischen thioglykolat- und sulfithaltigen Lösungen.

Von

Hans Freytag.

Mit 11 Textabbildungen.

*(Eingegangen am 9. Oktober 1952.)*

## Einleitung.

Bei Vorstudien über die Möglichkeiten einer konduktometrischen Maßanalyse von Mercaptoverbindungen erstreckten wir unsere Untersuchungen, zunächst modellmäßig, auf Lösungen mit größerem Gehalt an Thioglykolat und auch an Sulfit und konnten so im Prinzip eine Methodik ausarbeiten, die nach weiterer Verbesserung auch zur Analyse von sogenannten Dauerwellpräparaten geeignet sein dürfte. Darüber wird nachstehend berichtet.

Die Aufgabe besteht sonach vorerst im einfachsten Fall darin, nebeneinander Ammoniak, Thioglykolat und Sulfit zu bestimmen.

## Die bisherige Methodik.

Die Bestimmung der Thioglykolsäure erfolgt bekanntlich jodometrisch nach P. Claesson und T. Carlson[1] in saurer Lösung. Liegt die Säure selbst vor, so kann nach bisheriger Praxis auf Zugabe von Salz- oder Schwefelsäure verzichtet werden. Thioglykolate in neutraler oder alkalischer Lösung bestimmt man natürlich erst nach dem Ansäuern. Gewöhnlich vereint man die Bestimmung des freien Alkalis mit der Thioglykolatbestimmung, indem man zuerst gegen Methylrot das freie Alkali (z. B. das Ammoniak) mit 1 n oder 0,1 n Salz- oder Schwefelsäure titriert.

hierauf einen Überschuß der gleichen Säure zufügt und dann mit 0,1 n Jodlösung gegen Stärkelösung die Thioglykolsäure ermittelt. Komplizierter ist die Bestimmung in Gegenwart von Sulfit. Das Alkali wird nach vorangehender Oxydation des Sulfits (und Thioglykolats) durch säurefreie Wasserstoffperoxydlösung mit Säure gegen Methylrot titriert, in einer zweiten Probe wird das durch Ansäuern freigemachte Schwefeldioxyd in der Hitze vertrieben und die verbleibende Lösung mit Jod titriert. In einer dritten Probe ermittelt man den Jodverbrauch von Thioglykolat und Sulfit, wobei man in für Sulfit bekannter Weise die Probelösung in eine hinreichend angesäuerte, vorgelegte Jodlösung einfließen läßt. Hierbei bestehen neben der Umständlichkeit der Arbeitsweise einige wesentliche Fehlerquellen. Der Zusatz von Wasserstoffperoxyd überführt zwar Sulfit in Sulfat, die Oxydation des Thioglykolats liefert jedoch, selbst bei hierzu ausreichender Peroxydmenge, nicht ausschließlich Dithiodiglykolat, sondern auch Sulfoessigsäure, die infolge der auftretenden $SO_3H$-Gruppe zusätzlich Ammoniak verbraucht. Davon wird noch weiter unten die Rede sein. Ferner wird ein Teil der freigesetzten Thioglykolsäure beim Wegkochen des Schwefeldioxyds durch den Luftsauerstoff oxydiert oder es treten durch Mitreißen verursachte Thioglykolsäureverluste ein. Einleiten von Stickstoff oder Leiten dieses Gases über die Flüssigkeitsoberfläche schützt keineswegs sicher vor diesen Fehlern. Nur bei Einhaltung stets gleicher Bedingungen und außerordentlich sorgsamer Arbeit gelangt man zu praktisch hinreichend brauchbaren, übereinstimmenden Werten. Die sehr einfach erscheinende jodometrische Bestimmung der Thioglykolsäure kann aber je nach den Arbeitsbedingungen verschiedene Werte liefern. Soweit es sich nach zurzeit noch laufenden Versuchen übersehen läßt, die Gegenstand einer späteren Publikation sein sollen, spielen sich wahrscheinlich je nach Milieubedingungen zwei Reaktionen ab.

$$2\,HS \cdot CH_2 \cdot COOH + 2\,J \rightleftharpoons HOOC \cdot CH_2 \cdot S \cdot S \cdot CH_2\,COOH + 2\,HJ \qquad (I)$$

und

$$HS \cdot CH_2 \cdot COOH + 6\,J + 3\,H_2O = HO_3S \cdot CH_2 \cdot COOH + 6\,HJ \qquad (II)$$

Auf diese Reaktionen haben im Anschluß an Y. Okuda[2] schon R. Bierich und K. Kalle[3] aufmerksam gemacht. Beide Reaktionen konkurrieren miteinander; wir stellen uns vor, daß unter bestimmten Bedingungen der Anteil der einen Reaktion (I) im Verhältnis zu dem der anderen (II) erhöht oder verringert werden kann, so daß je nach den eingehaltenen Bedingungen jeweils ein anderer Umrechnungsfaktor für die jodometrische Titration in Frage kommen müßte. Dies muß um so deutlicher werden, je verdünnter die Thioglykolatlösung ist[4]. Reaktion I stellt einen Idealfall dar, der nur selten verwirklicht wird. Später noch zu berücksichtigende Versuche haben uns gezeigt, daß die Art der

zugesetzten Säuren und deren Menge ebenfalls von Einfluß ist. Auch Salzzusätze dürften verschieden wirksam sein. Eine Schwierigkeit bei dem beschriebenen Analysenverfahren bildet auch die Feststellung des Zeitpunktes, zu dem tatsächlich alles Schwefeldioxyd aus der Prüflösung vertrieben ist. Dadurch wird der Thioglykolsäurewert reichlich unsicher.

Manche thioglykolathaltige Lösungen enthalten gelegentlich auf Grund besonderer Umsetzungen Sulfide*. Man kann sie durch Ansäuern zersetzen und den Schwefelwasserstoff und das Schwefeldioxyd durch Kochen entfernen. Hier gelten wohl ähnliche Bedenken hinsichtlich der Fehlerquellen wie oben. Erschwert ist die Analyse solcher Lösungen in der Praxis dann, wenn sie noch Zusätze (z. B. von Netzmitteln, Fettstoffen, Farbstoffen, Verdickungsmitteln usw. wie bei Dauerwellpräparaten) aufweisen, vor allem jedoch von durch Umsetzungen veränderten Lösungen, die neben Thioglykolat noch Dithiodiglykolat und andere Oxydationsprodukte enthalten können. Diesbezügliche Einzelheiten brauchen erst nicht diskutiert zu werden.

Die Bestimmung des freien Ammoniaks führt durch die erwähnte Titration nur dann zu brauchbaren Ergebnissen, wenn man nicht gezwungen ist, Sulfit in Thioglykolatgegenwart zu oxydieren. Titrieren verschiedene Personen die gleiche Probe, dann erhält man häufig genug relativ stark voneinander abweichende Werte. Am sichersten ist die Bestimmung des Gesamtammoniaks, d. h. des gebundenen und freien in der bekannten Weise durch KJELDAHL-Destillation. Diese Ermittlung ist erforderlich, wenn Sulfite und Thioglykolat z. T. als Ammoniumsalze, z. T. als Alkalisalze vorliegen (wie im Patentschrifttum angeführt wird) und die Salze getrennt bestimmt werden sollen. Da aber häufig der Wert des freien Gesamtalkalis schon unsicher sein kann, so ist auch die getrennte Bestimmung unzuverlässig.

Aus all diesen Gründen versuchte ich die konduktometrische Maßanalyse in der Erwartung, daß dieses Verfahren von den geschilderten Fehlerquellen möglichst frei ist, und Alkali, Sulfit und Thioglykolat mit ausreichender Genauigkeit nebeneinander zu erfassen gestattet.

## Versuchsteil

(mitbearbeitet von A. MARKS).

*1. Das Gerät.* Wir benutzten für sämtliche Untersuchungen den Leitfähigkeitsmesser Type LBR der Wissenschaftlich-Technischen Werkstätten Wessobrunn/Obb., der auf dem Prinzip der WHEATSTONEschen Brücke beruht.

Er besteht (vgl. Prinzipskizze Abb. 1, S. 334) aus dem selbsterregten Generator, der 1000 Hz erzeugt. Er liefert davon etwa 4 Volt an das Brücken-(Meß-)potentiometer, das mit einer Skala von 1 – 100 versehen ist. Den anderen Brückenzweig bilden die

* Über diese Umsetzungen soll in anderem Rahmen berichtet werden, wie auch über eine Methode zur quantitativen Erfassung der Sulfide, die uns noch beschäftigt.

Meßzelle und die umschaltbaren Widerstände (dekadisch 10 Ohm bis 1 MOhm). Der Meßbereich selbst reicht von 1 Ohm bis 10 MOhm. Mittels einer symmetrischen Hilfsbrücke korrigiert man das Meßpotentiometer bzw. dessen Zeigerstellung auf Mitte. Die Brückenrestspannung, die beim Messen auf Null gebracht werden muß, wird nach Verstärkung und Gleichrichtung durch ein magisches Auge angezeigt.

Die Stromversorgung des Gerätes erfolgt aus dem Wechselstromnetz (110 bis 240 Volt), die Anodenspannung wird in einem Trockengleichrichter erzeugt. Netzspannungsschwankungen sind ohne jeden Einfluß auf das Meßergebnis. Zur Leitfähigkeitsmessung wurde die Eintauchzelle LTA (Abb. 2) verwendet. Der Leitfähigkeitswert $G$ selbst errechnet sich nach der Formel: $G = k/R$, in der $k$ die Zellenkonstante, im vorliegenden Falle 1,43, und $R$ der gemessene Widerstand sind. Die Ablesung des Widerstandes erfolgt an der Skala des Potentiometers in Ohm.

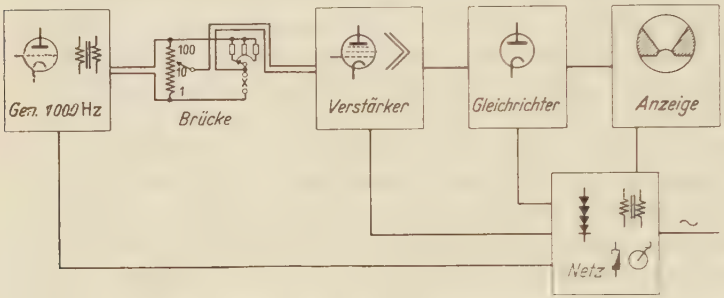


Abb. 1.

Abb. 2.

Abb. 1. Prinzipskizze des Leitfähigkeitsmessers Type LBR der Wissenschaftlich-Technischen Werkstätten Wessobrunn/Obb., Doz. Dr. habil. Slevogt u. Sohn.

Abb. 2. Leitfähigkeitszelle LTA, die zu den Messungen benutzt wurde. Um Störungen beim Titrieren zu vermeiden, wird sie bei Zugabe der Meßflüssigkeit herausgehoben, während der Rührer für gute Vermischung sorgt.

*2. Die Probelösungen* wurden stets frisch bereitet und bestanden im allgemeinen aus 0,1 n Lösungen von Ammoniak, Natronlauge, Thioglykolsäure und Natriumsulfit, aus denen die einzelnen Systeme aufgebaut wurden. Nähere Angaben finden sich in den den Abbildungen beigefügten Protokollauszügen.

*3. Titration der Thioglykolsäure*: Da es sich um eine mittelstarke Säure handelt, so lag es nahe, sie mit Ammoniak zu titrieren. Aus Abb. 3a und b geht nun tatsächlich die grundsätzliche Ähnlichkeit des Titrationsverlaufes mit dem bei der Essigsäure hervor[3]. Sobald die Ammoniaklösung carbonathaltig ist, so zeigt sich (Abb. 3a) erwartungsgemäß ein gebogenes Kurvenstück als Übergang der Neutralisationskurve in den waagerechten Ast. Als Äquivalenzpunkt gilt dann der Schnittpunkt der verlängerten Neutralisationsgeraden mit der waagerechten Reagensgeraden.

Die Leifähigkeitsmessung während der jodometrischen Titration führt zu den Kurven in Abb. 4a und b. Die Reaktionsgerade schließt mit der Reagensgeraden einen nicht ungünstigen Schnittwinkel ein. Zugleich

wird die Reproduzierbarkeit dieser Bestimmung dargelegt, die als sehr gut bezeichnet werden darf (vgl. 4a). In bezug auf die Lage des Schnittpunktes ist es gleichgültig, ob Thioglykolsäure allein vorliegt oder ob

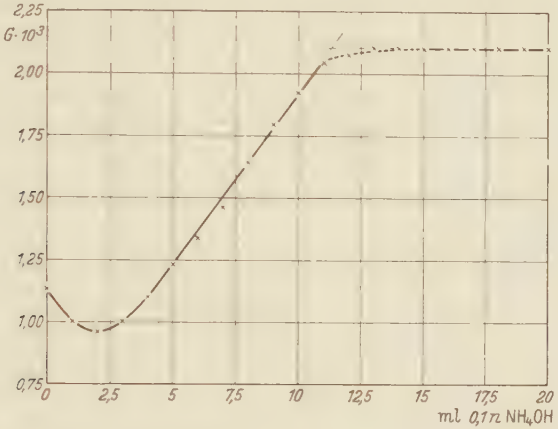


Abb. 3a. Titration einer Thioglykolsäurelösung mit 0,1 n $NH_4OH$-Lösung. Die Stammlösung wurde aus reinster, mehrfach im Vakuum destillierter Thioglykolsäure und ausgekochtem, destilliertem Wasser hergestellt.

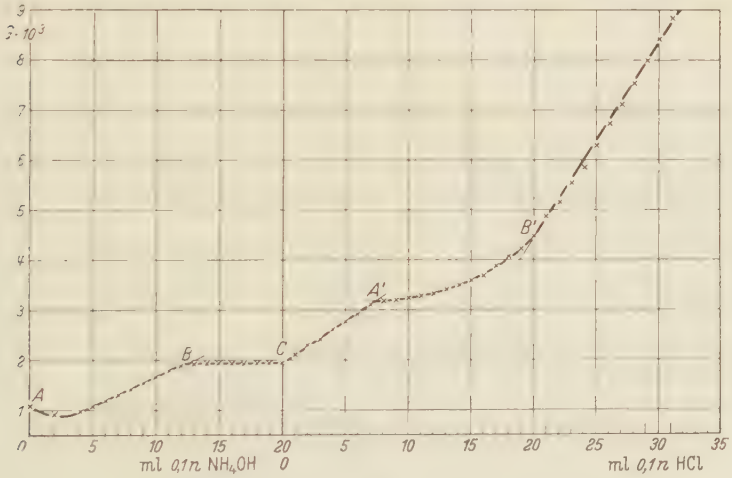


Abb. 3b. Titration einer Thioglykolsäurelösung mit 0,1 n $NH_4OH$-Lösung (vgl. Abb. 3a) und Umkehrtitration mit 0,1 n Salzsäure in wäßriger Lösung.

auch Essigsäure zugegen ist (Abb. 4b). Im letzteren Falle erscheint der Schnittwinkel ein wenig stumpfer. In schwefelsaurer Lösung ist eine Titration wegen der zu hohen Leitfähigkeit undurchführbar. Gleiches gilt von einer Kaliumhydrogencarbonat enthaltenden Lösung. Die Kurven der Abb. 3a und 4a betreffen die gleiche Probelösung. Es fällt eine

Differenz von 1,25 ml zwischen dem Jod- und Ammoniakverbrauch auf. Wir sind geneigt, sie in diesem Falle der Anwesenheit einer sehr geringen Menge von Dithiodiglykolsäure oder einem anderen jodometrisch nicht erfaßbaren Produkt von Säurecharakter zuzuschreiben, das in der Thio-

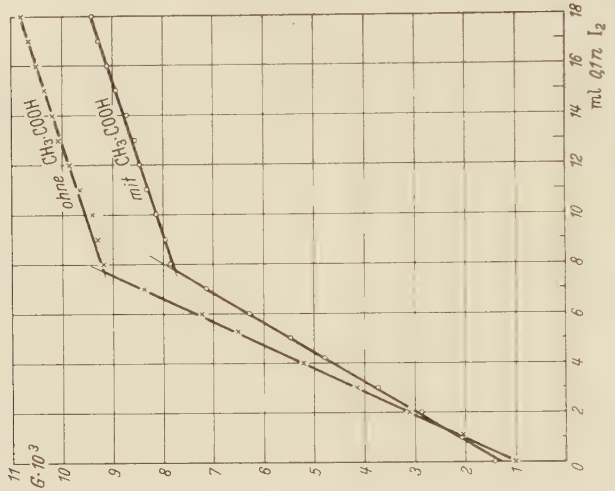


Abb. 4b. Konduktо-jodometrische Thioglykolsäure-Titration. Die gleiche Thioglykolsäurelösung wurde einmal ohne Essigsäure, das andere Mal nach Zusatz von 5 ml 2 n $CH_3COOH$/100 ml Prüflösung titriert.

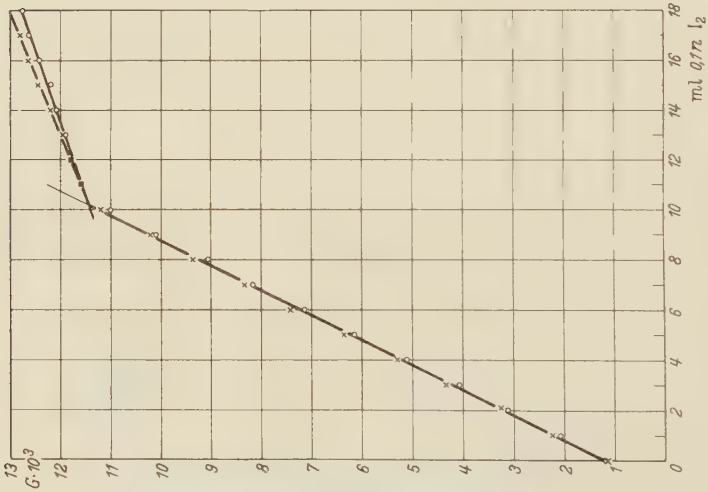


Abb. 4a. Konduktо-jodometrische Thioglykolsäure-Titration (zweimalige Ausführung). Es handelt sich um die gleiche, reine, wäßrige Thioglykolsäurelösung wie im Fall von Abb. 3a.

glykolsäure trotz sorgfältiger, mehrfacher Reinigung durch Vakuumdestillation enthalten sein kann. Damit zusammenhängende Fragen sollen später behandelt werden. Für die Brauchbarkeit der Methode hat es keine allzugroße Bedeutung, weil im allgemeinen Dithiodiglykolsäure nur in kleinen, praktisch vernachlässigbaren Mengen vorkommt.

*4. Titration von Thioglykolat in Gegenwart von Ammoniak.* Dieser Titration wurde die Verdrängung der schwachen Thioglykolsäure aus ihren Salzen durch starke Säuren zu Grunde gelegt. Solche Verdrängungstitrationen sind als brauchbar bekannt[6]. Ein System Ammoniumthioglykolat Ammoniak liefert bei Titration mit Salz-, Schwefel- oder Salpetersäure in wäßriger Lösung identische Werte. Die charakteristische Verdrängungskurve ist aus Abb. 3b zu ersehen. Die Gerade CA′ entspricht der Neutralisationskurve des überschüssigen Ammoniaks, an die über

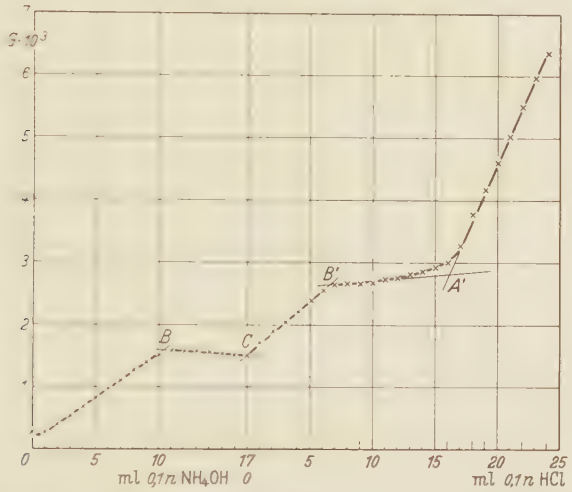


Abb. 5. Vergleichsweise Titration von Essigsäure mit 0,0947 n $NH_4OH$-Lösung und Umkehrtitration mit 0,1 n HCl-Lösung: AB Neutralisation der Essigsäure, BC Ammoniakgerade, CB′ Neutralisation des überschüssigen Ammoniaks, B′A′ Verdrängung der Essigsäure aus $NH_4$-acetat.

einen deutlichen Knick (A′) sich die Verlängerungskurve der Thioglykolsäure anschließt, die ihrerseits in die Reagensgerade (etwa bei B′) übergeht. In Abb. 3b sind, weil die zuerst mit Ammoniak titrierte Thioglykolsäure mit Salzsäure weitertitriert wurde, die auf die Abscisse projizierten Abschnitte AB = A′B′ und BC = CA′. Der Schnittpunkt A′ ist immer einwandfrei erkennbar. Punkt B′ hingegen liegt auf einem schleichenden Übergang des Bogenstückes in die Gerade. Seine genaue Lage ist nicht feststellbar. Der unmittelbare Vergleich mit Ammoniumacetat (vgl. Abb. 5) veranschaulicht die Tatsache, daß Acetat und Thioglykolat sich völlig verschieden in wäßriger Lösung verhalten. Die Verdrängungskurve des Thioglykolats ist weitgespannt und es gelingt nicht, an ihr gradlinige Äste zu konstruieren, deren Schnittpunkt den Thioglykolatgehalt angeben würde, wie dies für Acetat gilt. M. Gehrke und H. H. Willrath[7] haben für niedere Fettsäuren einen anderen Weg eingeschlagen, indem sie die Natriumsalze mit überschüssiger Salzsäure

versetzten und mit Lauge die starke und schwache Säure zurücktitrierten. Es ergaben sich mit großer Genauigkeit zwei Knickpunkte, die den Verbrauch der Fettsäure an Lauge angeben. Im Falle der Thioglykolsäure ist die Methode jedoch nicht anwendbar, weil sich weder scharfe Knickpunkte zeigen, noch geradlinige Kurvenäste in entsprechender Weise zum Schnitt bringen lassen. Nach verschiedenen Versuchen, günstige Bedingungen zu schaffen, bei denen zur Verminderung der Leitfähigkeit

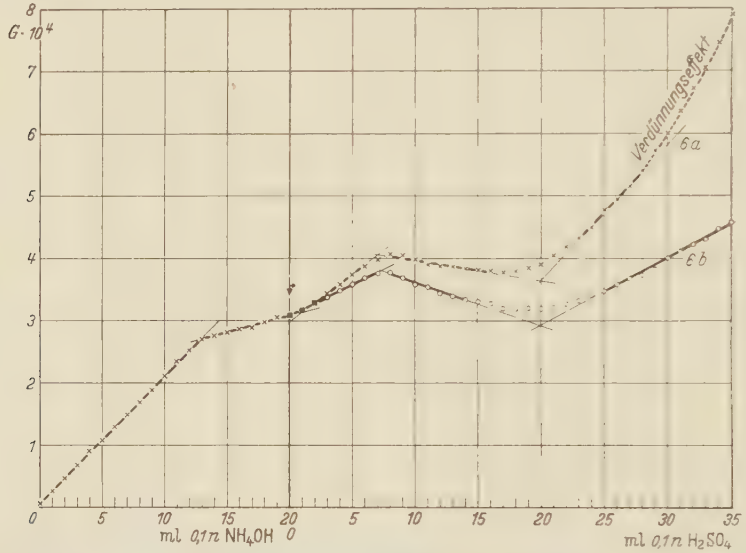


Abb. 6. Titration von Thioglykolsäure in wäßrig-isopropanolischer Lösung mit 0,1 n $NH_4OH$-Lösung und Umkehrtitration mit 0,1 n $H_2SO_4$-Lösung; a) 10 ml wäßrige Prüflösung + 100 ml Isopropanol; b) 10 ml wäßrige Prüflösung + 200 ml Isopropanol.

Methanol, Äthanol, Glycerin, Aceton oder Isopropanol der wäßrigen Lösung zugesetzt wurden, ergaben alle zugesetzten Lösungsmittel, mit Ausnahme von Glycerin, eine Verschärfung der Knickpunkte. Isopropanol erwies sich den anderen Lösungsmitteln deutlich überlegen. In Anwesenheit einer ausreichenden Menge Isopropanol verhält sich das Thioglykolat wie die Essigsäure in wäßriger Lösung (vgl. Abb. 6) oder in überschüssiger Mineralsäure[7]. Das Verhältnis des Volumens der zu untersuchenden Lösung zum Volumen des Isopropanols ist für die Sicherheit der Titration ausschlaggebend. Zu wenig Isopropanol bedingt vermutlich infolge der zunehmenden Verdünnung durch die Meßflüssigkeit einen Übergang in eine gekrümmte Reagenskurve statt einer reinen Reagensgeraden, so daß ein Schnittpunkt nur angenähert zu finden ist. Ein Verhältnis von 10 ml zu prüfender wäßriger Lösung zu 200 ml Isopropanol (reinst, gereinigt und frisch destilliert, s. Abschnitt 8) hat sich als

besonders günstig erwiesen (vgl. Kurven 6b gegen 6a), weil der etwaige, graphisch feststellbare Verdünnungseinfluß weiterhin unterdrückt bleibt. Interessant ist das Verhalten des Ammoniumthioglykolats in isopropanolischer Lösung bei Verdrängung durch verschiedene starke Säuren. Während Salzsäure und Salpetersäure Verdrängungsgerade liefern, die sich mit den zugehörigen Neutralisations($NH_4OH$)- und Reagensgeraden unter einem sehr stumpfen Winkel schneiden, so sind bei Verwendung von Schwefelsäure spitze Schnittwinkel beobachtbar (vgl. Abb. 7). Diese Tatsache bewog uns, der Schwefelsäure den Vorzug zu geben. Geeignete Wahl

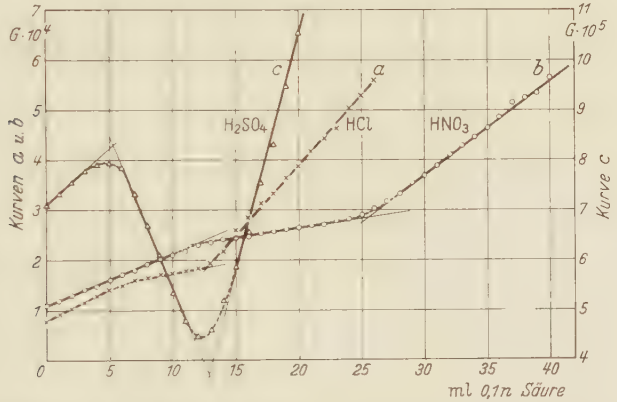


Abb. 7. Vergleich des charakteristischen Verlaufs der Thioglykolatverdrängung aus Ammonium thioglykolat in isopropanolischer Lösung, die freies Ammoniak und Natriumsulfit enthält. Die Kurven *a* und *b* entsprechen gleichen Lösungen, nur wurde im Falle *b* die doppelte Menge Prüflösung als im Falle *a* eingesetzt. Die der Kurve *c* zugrunde liegende Lösung wies etwas geringeren Ammoniak- u. Thioglykolatgehalt auf. Das charakteristische Verhalten wird hierdurch nicht berührt.

der Maßstäbe bei Auftragung der Leitfähigkeitswerte gegen die verbrauchten ml 0,1 n Säure ergibt in einfacher Weise noch deutlicher Schnittpunkte, wie aus Abb. 8 zu entnehmen ist.

*5. Die Bestimmung von Sulfit.* Eine ammoniakalische Sulfitlösung ist nach dem gleichen Verdrängungsprinzip titrierbar. Die Verdrängung geht in wäßriger Lösung bei normaler Temperatur nur bis zur $HSO_3$-Stufe, so daß der abgelesene Säureverbrauch zur Berechnung zu verdoppeln ist (vgl. Abb. 9). Man beobachtet zunächst nach Zugabe der ersten Säuremengen das bekannte kurze Absinken der Leitfähigkeit und dann geradlinigen Anstieg, der bogig, infolge der einsetzenden Verdrängung der $SO_2$, sich fortsetzt, wieder geradlinig verläuft und schließlich erneut kurz bogig in die Reagensgerade übergeht. Die zum Schnitt gebrachten geraden Kurventeile ergeben die Punkte A und B. Die vom Beginn der Titration bis zu A abgelesene Säuremenge entspricht dem freien Ammoniak, die Säuremenge zwischen A und B der $HSO_3$-Stufe.

*6. Titration von Ammoniak, Ammoniumthioglykolat und Natriumthioglykolat nebeneinander.* Man bestimmt durch Titration mit Säure, in isopropanolischer Lösung (s. Abschnitt 4), zuerst das freie Ammoniak und durch Verdrängung aus beiden Salzen die Thioglykolsäure. Die gleiche, nunmehr saure Lösung titriert man mit gleichnormaler Lauge zurück und erhält so neben dem Säureüberschuß durch die an sich bekannte Verdrängung aus dem Ammoniumsalz das Gesamtammoniak. Von dessen Menge die des anfangs ermittelten Ammoniaks abgezogen, liefert den Anteil

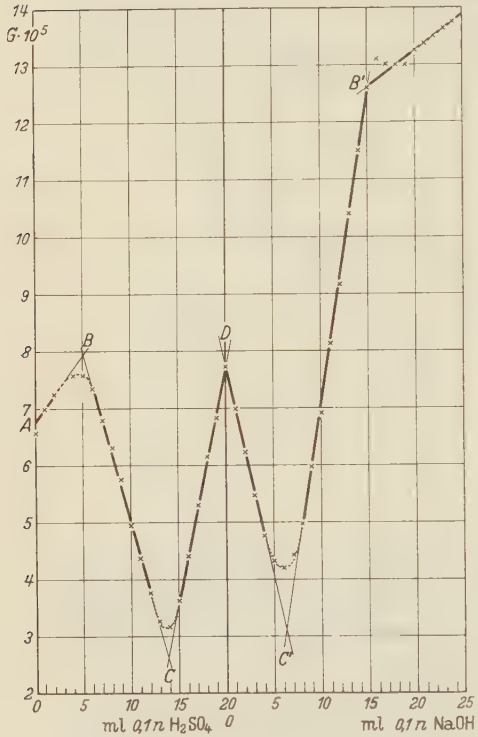


Abb. 8.

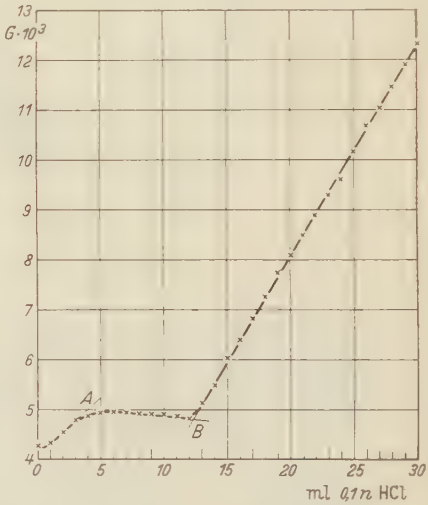


Abb. 9.

Abb. 8. Titrationen von 10 ml wäßriger ammoniakalischer Ammoniumthioglykolatlösung in 200 ml Isopropanol mit 0,1 n $H_2SO_4$-Lösung und Umkehrtitration mit 0,1 n NaOH-Lösung (vgl. bezüglich der Schnittwinkel Abb. 7). AB freies Ammoniak, BC verdrängtes Thioglykolat, CD Schwefelsäureüberschuß, DC′ Schwefelsäure-Neutralisation, C′B′ Neutralisation der freien Thioglykolsäure.

Abb. 9. Titration einer wäßrigen, ammoniakalischen Natriumsulfitlösung mit 0,1 n Salzsäure.

Thioglykolsäure, der als Ammoniumthioglykolat vorliegt, der Rest ist sodann als Natriumthioglykolat zu berechnen. Abb. 10 ist ein Beispiel dafür.

AB entspricht dem freien Alkali, BC der Thioglykolsäuremenge, CD dem Säureüberschuß. Bei der Umkehrtitration mit 0,1 n NaOH-Lösung erhält man DC′ als Neutralisationsgerade des Schwefelsäureüberschusses. Hierbei zeigt sich entgegen der Erwartung, daß in ml Meßlösung CD kleiner als DC′ ist. Vermutlich ist diese Differenz DC′ —CD =

2 ml 0,1 n NaOH-Lösung auf das Verhalten des $SO_3$- bzw. $HSO_3$-Ions in isopropanolischer Lösung selbst bei erhöhter Temperatur (48 –53° C) zurückzuführen. Diese konnte unter den geschilderten Bedingungen in bezug auf Thioglykolsäure und Schwefelsäure, die beide stärkere Säuren sind, so gering sein, daß nur die letzteren meßbare Leitfähigkeit zeigen. Bei der Umkehrtitration mit Lauge hingegen werden Schwefelsäure und schweflige Säure neutralisiert, das entstandene Sulfit besitzt im Vergleich zur freien Säure erheblich größere Leitfähigkeit, so daß dieser

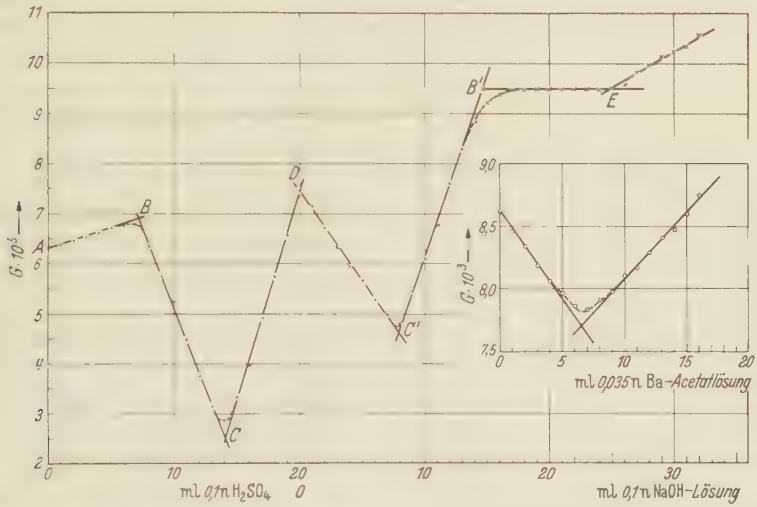


Abb. 10. Titration eines Gemisches der wäßrigen Lösungen von Ammoniak, Natriumthioglykolat, Ammoniumthioglykolat und Natriumsulfit. Bestimmung der ersten 3 Bestandteile in Isopropanol, des Sulfits in wäßriger Lösung nach Oxydation mit $H_2O_2$.

Anteil als Mehrverbrauch an Lauge erscheint. C'B' entspricht wieder genau BC, bedeutet also Neutralisation der freigesetzten Thioglykolsäure. B'E entspricht dem Gesamtammoniak. B'E – AB = die Menge des in diesem Falle als Thioglykolat gebundenen Ammoniaks (2,7 ml 0,1 n $H_2SO_4$). Die durch BC (oder C'B') repräsentierte Menge Thioglykolsäure um 2,7 ml vermindert liefert 4,1 ml 0,1 n Säure und damit den als Na-Salz gebundenen Anteil Thioglykolsäure.

*7. Titration von freiem Ammoniak, Thioglykolat und Sulfit.* Das hier verfolgte Prinzip beruht auf der Oxydation von Sulfit zu Sulfat mittels säurefreiem Wasserstoffperoxyd. Gleichzeitig entsteht, so ist zunächst anzunehmen, Dithiodiglykolat. Bei den ersten Versuchen in dieser Richtung fiel aber auf, daß nach Zugabe von Wasserstoffperoxydlösung stets zu viel Thioglykolat und zu wenig Ammoniak gefunden wurde. Es blieb als nächstliegende Erklärung nur die Annahme übrig, daß bei

Oxydation des Thioglykolats eine Verbindung sich bilde, die zusätzlich Ammoniak verbraucht. Dies ist durchaus gemäß nachstehenden Reaktionsfolgen möglich, die den eingangs (S. 332) erwähnten Reaktionsfolgen (I und II) entsprechen:

$$2\,HS \cdot CH_2 \cdot COONH_4 + H_2O_2 \rightarrow (S \cdot CH_2 \cdot COONH_4)_2 + H_2O \qquad (III)$$

$$HS \cdot CH_2 \cdot COONH_4 + 3\,H_2O_2 \rightarrow HO_3S \cdot CH_2 \cdot COONH_4 + 3\,H_2O \qquad (IV)$$

Das Monoammoniumsulfoacetat bindet jedoch einen entsprechenden Anteil des freien Ammoniaks unter Bildung des Diammoniumsalzes. Abb. 11 zeigt den hier interessierenden Kurvenverlauf bei Titration der gleichen ammoniakalischen Ammoniumthioglykolatlösung vor und nach Zusatz säurefreier Wasserstoffperoxydlösung, einmal mit Salpeter- und einmal mit Schwefelsäure. Zahlreiche Versuche, gewissermaßen in einem Zuge Ammoniak, Thioglykolat und Sulfit nebeneinander zu bestimmen, d. h. zunächst, wie schon beschrieben in isopropanolischer Lösung mit Säure Ammoniak durch Neutralisation und Thioglykolat durch Verdrängung und nach anschließender Oxydation mit Ba-Salz das Sulfit zu ermitteln, führten zu verschiedenen Schwierigkeiten. Bei Raumtemperatur erfolgt nämlich nicht nur Verdrängung der Thioglykolsäure, sondern auch zu etwa 20% (unter den eingehaltenen Bedingungen) Verdrängung der schwefligen Säure. Daher versuchten wir bei tiefer Temperatur, im Bereich von 0 bis —3° C zu arbeiten. Das Bild blieb jedoch das gleiche wie bei Raumtemperatur. Eigenartigerweise ergaben Titrationen bei höherer Temperatur (48—53° C) einen ganz anderen Reaktionsverlauf. Nicht nur, daß Ammoniak ohne Verluste (die bei höheren Temperaturen auftreten können) in diesem Bereich rasch titriert werden kann, sondern auch die beobachtbare Verdrängung beschränkt sich ausschließlich auf Thioglykolsäure. Ein störender Einfluß ist hierbei nicht festzustellen, wenn man vom Mehrverbrauch an Lauge bei der Umkehrtitration absieht (vgl. Abschnitt 6). Die Benutzung eines Thermostaten erübrigt sich. Wie zahlreiche Untersuchungen bewiesen, besteht bei der Makrotitration keine merkliche Temperaturempfindlichkeit, (was eine solche bei Semimikro- und Mikrotitrationen nicht

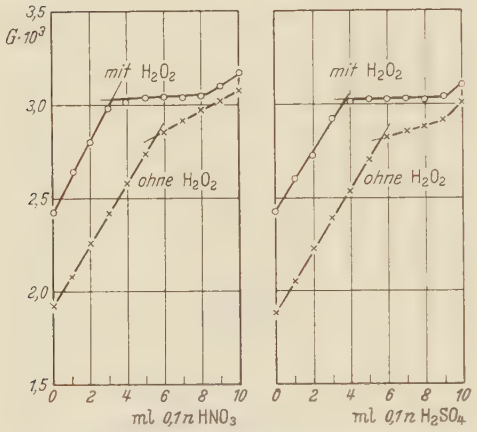


Abb. 11. Nachweis der Entstehung einer Ammoniak zusätzlich bindenden Säure (Sulfoessigsäure) bei Oxydation der Thioglykolsäure durch $H_2O_2$.

ausschließt). Um das Titrationsvolumen nicht zu sehr zu vergrößern und Verdünnungseffekte auszuschließen, wird die Sulfitbestimmung in einer zweiten Probe der gleichen Stammlösung in wäßriger Lösung nach Oxydation mit säurefreiem Wasserstoffperoxyd und Ansäuern mit etwa 0,1 n $HNO_3$ bis zu einer Anfangsleitfähigkeit von 0,0082 bis 0,0088 $\Omega^{-1}$ durch Titration mit 0,1 n Bariumacetatlösung vorgenommen (vgl. Jander und Pfundt, a. a. O., S. 77 f.). Abb. 10 gibt eine solche Titration wieder.

In die frisch bereiteten Modellösungen eingebrachte Emulsionsstoffe störten nicht. Man muß aber beachten, daß als Thioglykolsäure z. B. daneben vorhandene Dithiodiglykolsäure auch ermittelt wird, was besonders bei verunreinigten oder älteren Lösungen stören dürfte. Die Ausschaltung solcher störenden Faktoren wird Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

S. *Arbeitsvorschriften*. 10 ml der Probelösung werden auf 100 ml im Meßkolben aufgefüllt. 10 ml dieser Lösung werden zweckmäßig in einen Porzellanbecher mit 200 ml destilliertem Isopropanol verdünnt und in Abwesenheit von Sulfit bei Zimmertemperatur, in Anwesenheit von Sulfit bei etwa 48 –53° C, mit 0,1 n $H_2SO_4$ so unter Rühren titriert, daß man die Leitfähigkeit bzw. den Widerstand der Lösung nach Zusatz je eines Milliliters Maßflüssigkeit mißt. Der Widerstand nimmt während der Neutralisation des freien Ammoniaks ab, steigt während der Verdrängung der Thioglykolsäure an und nimmt darauf wieder ab. Es wird so viel 0,1 n $H_2SO_4$ im Überschuß zugegeben, daß man auf der ansteigenden Überschuß-Geraden etwa 6 –8 Punkte zeichnen kann. Nach Beendigung der Säuretitration titriert man mit 0,1 n NaOH zurück, wobei zunächst der Widerstand der Lösung während der Neutralisation der Schwefelsäure ansteigt, bei der Neutralisation der freigesetzten Thioglykolsäure abnimmt und dann bei der Verdrängung des Ammoniaks etwa den gleichen Wert behält. Der Überschuß an Natronlauge macht sich durch ein stärkeres Abfallen des Widerstandes bzw. Ansteigen der Leitfähigkeit bemerkbar. Aus der gezeichneten Kurve entnimmt man die Werte für freies Ammoniak, Thioglykolsäure und Gesamtammoniak mittels der zum Schnitt gebrachten entsprechenden Geraden. Multipliziert man die dem ersten Kurvenanteil entsprechende Milliliteranzahl mit 0,17, so erhält man den Gehalt der Lösung an freiem Ammoniak in g 100 ml. Wird die Milliliter-Menge, die dem zweiten Kurvenast entspricht, mit 0,9211 multipliziert, so erhält man den Gehalt an Thioglykolsäure in g 100 ml, multipliziert man mit 1,0914, so erhält man den Gehalt Ammoniumthioglykolat in g 100 ml. Der dritte und vierte Kurventeil sind uninteressant. Der fünfte entspricht wieder der Thioglykolsäure, während der sechste Kurvenast für das Gesamtammoniak maßgebend ist. Entspricht dieser Teil der Summe des 1. und 2. Teiles der Titrationskurve, so ist die Thioglykolsäure nur an Ammoniak gebunden. Ist der sechste Kurventeil kleiner, so liegt außer Ammoniumthioglykolat noch Alkalithioglykolat vor. Ist der sechste Teil größer als die Summe der ersten beiden, so liegt schließlich noch ein Ammoniumsalz einer starken, nicht verdrängbaren Säure vor.

Bei Anwesenheit von Sulfit muß dieses in einer zweiten Probe bestimmt werden. Hierzu verdünnt man 10 ml der Stammlösung mit 100 ml destilliertem Wasser und versetzt mit Salpetersäure (etwa 0,1 n), bis eine Leitfähigkeit von etwa 0,0082 bis 0,0088 $\Omega^{-1}$ erreicht ist. Nun fügt man vorsichtig etwa 3 ml $H_2O_2$ (30%ig, p.a.) hinzu (wobei keine Erwärmung, die Ammoniakverlust bedingen könnte, beobachtet werden darf) und läßt unter Rühren 5 min durchreagieren. Hierauf titriert man mit 0,1 n

Bariumacetatlösung. Es ergibt sich ein scharfer Schnittpunkt in der Kurve. Die dem ersten, absteigenden Kurvenast entsprechende Milliliter-Anzahl wird mit 0,3203 multipliziert und ergibt den Gehalt der Lösung an Sulfit in g $SO_2$/100 ml.

Das als Lösungsmittel verwendete Isopropanol läßt sich nach Reinigung wiederholt benutzen. Man trennt das Titrationsgemisch durch Dekantieren von ausgefallenen Salzen, versetzt die Lösung mit etwa 12,5 g KOH je Liter und destilliert. Je Liter Destillat fügt man 25 ml 1:4 verdünnte Schwefelsäure zu und destilliert erneut. Es erwies sich als zweckmäßig, abschließend mit 5 g KOH je Liter ein drittes Mal zu destillieren. Sinngemäß verfährt man, um größere Mengen reinen Isopropanols als Vorrat für die geschilderten Untersuchungen zu erhalten.

## Zusammenfassung.

Die Möglichkeit, durch konduktometrische Maßanalyse die Untersuchung von Lösungen, die neben freien Basen (Ammoniak, Natron- oder Kalilauge) deren Thioglykolate oder Sulfite enthalten, sicherer und in mancher Hinsicht auch einfacher zu gestalten, wurde experimentell modellmäßig geprüft, die grundsätzlichen Ergebnisse wurden ausführlich besprochen. Es wurde gefunden, daß zur Titration von Thioglykolat allein in isopropanolischer Lösung bei Raumtemperatur oder ebenso in Gegenwart von Sulfit, aber bei 48—53° C, die Verdrängungstitration nur mit Schwefelsäure zur Bestimmung geeignet ist. Sulfit wird in wäßriger Lösung nach Oxydation mit Wasserstoffperoxyd zu Sulfat in üblicher Weise mit Bariumacetat in Gegenwart von Salpetersäure titriert. Eine erste Arbeitsvorschrift wird mitgeteilt.

Für die stetige Förderung der Arbeit danke ich aufrichtigst den Herren Karl und Georg Ströher sowie Herrn Dir. Joh. Pülsch.

## Literatur.

[1] Claesson, P., u. T. Carlson: Ber. dtsch. Chem. Ges. **39**, 738 (1906); vgl. diese Z. **50**, 582 (1911). — [2] Okuda, Y.: J. Biochemistry **5**, 201, 217 (1925). — [3] Bierich, R., u. K. Kalle: Z. physiol. Chem. **175**, 115 (1928). — [4] Kuhn, R., L. Birkofer u. F. Ward Quackenbush: Ber. dtsch. Chem. Ges. **72**, 407 (1939). — [5] Jander, G., u. O. Pfundt: „Die konduktometrische Maßanalyse". Stuttgart: Ferd. Enke 1945. S. 142. — [6] Jander, G., u. O. Pfundt: a. a. O., S. 162. — [7] Gehrke, M., u. H. H. Willrath: Angew. Chem. **42**, 988 (1929).

Dr. H. Freytag, Fulda, Löherstraße 13.

Aus dem chemischen Laboratorium der Westinghouse-Gesellschaft, Paris.

# Über eine spektralphotometrische Bestimmung des Nitrosophenylhydroxylamins.

Von

Ekkehard Gastinger.

Mit 3 Textabbildungen.

*(Eingegangen am 13. Oktober 1952.)*

## Einleitung.

Bei systematischen Untersuchungen der Mitfällungserscheinungen, die sich bei der Verwendung von Kupferron als Fällungsmittel von Metallen zeigten, erwies es sich als nützlich, eine sichere und rasch durchführbare Bestimmungsmethode für Nitrosophenylhydroxylamin und dessen Salze zu haben. Nach verschiedenen Vorversuchen wurde eine spektralphotometrische Methode gefunden und ausgearbeitet, die auf der tiefbraunen Farbe des Komplexes beruht, welchen Nitrosophenylhydroxylamin mit $Fe^{3+}$-Ionen bildet. Das Prinzip der Methode ist folgendes: Salz- oder schwefelsaure Lösungen von Eisen(III)-chlorid oder Sulfat geben mit überschüssiger, wäßriger Kupferronlösung Fällungen eines sehr schwer löslichen Innerkomplexsalzes von der Formel $[C_6H_5N(NO)O]_3Fe$[1]. Diese Verbindung ist in organischen Lösungsmitteln wie Äther oder Aceton mit tiefbrauner Farbe löslich[1]. Fügt man daher zu einer acetonhaltigen Lösung von Nitrosophenylhydroxylamin eine schwach saure Eisen(III)-salzlösung, so entsteht keine Fällung, sondern nur eine tiefe Braunfärbung, deren Intensität unter Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen dem Gehalt an Nitrosophenylhydroxylamin proportional ist.

## Versuche und Versuchsergebnisse.

*1. Reagenzien.* Es wurden folgende Präparate und Lösungen verwendet:

*a) Aceton,* pro analysi, Merck-Darmstadt;

*b) Kupferron,* pro analysi, Merck-Darmstadt, 0,1 molare Lösung in Wasser. Bei allen Versuchen wurde an Stelle des leicht zersetzlichen Nitrosophenylhydroxylamins eine Lösung seines Ammoniumsalzes in Wasser verwendet. Das Mercksche Präparat wurde ohne vorhergehendes Umkristallisieren eingewogen, gelöst und die Lösung im Meßkolben aufgefüllt. Es wurden nur frisch bereitete Lösungen benützt. Wie man beim Abwägen auf der Analysenwaage leicht feststellen kann, verflüchtigt sich Kupferron bei Zimmertemperatur merklich. Macht man die Einwaagen genügend schnell und im bedeckten Wägegläschen, so ist der durch die Verflüchtigung entstandene Fehler zu vernachlässigen.

*c) Nitrosophenylhydroxylamineisen(III),* 0,1 molare Lösung in Aceton. Das Komplexsalz wurde durch Fällung einer salzsauren Eisen(III)-chloridlösung mit überschüssiger, wäßriger Kupferronlösung erzeugt, abfiltriert und aus heißem

Alkohol umkristallisiert: Granatrote Kristalle mit bläulichem Metallglanz. Zur Herstellung der Lösung wurde eine abgewogene Menge des Salzes in Aceton gelöst und im Meßkolben aufgefüllt.

*d) Eisen(III)-sulfatlösung*, 0,01 molar, in 0,1 molarer Schwefelsäure.

*2. Apparatur.* Die optischen Messungen wurden bei Zimmertemperatur mit dem Pulfrichphotometer von Zeiss ausgeführt. Als Lichtquelle diente eine Hagephot-Lampe derselben Firma.

Von jeder Lösung wurden 6 Messungen gemacht, dann die Küvetten vertauscht, nochmals 6 Ablesungen gemacht und aus der Summe aller Ablesungen das arithmetische Mittel gebildet. Als Maß der Extinktion wird der Extinktionsmodul (Extinktion dividiert durch Schichtdicke in Zentimetern) angegeben.

*3. Vorversuche.* Um die günstigsten Herstellungsergebnisse für die zu untersuchenden Lösungen zu finden, wurden verschiedene Mengen Aceton, 2 n Schwefelsäure, 5 %ige wäßrige Kupferronlösung, sowie Eisen(III)-sulfatlösung in Meßgläsern abgemessen und in einem Becherglas in verschiedener Reihenfolge so gemischt, daß das Endvolumen immer 100 ml betrug.

Dabei ergab sich folgendes:

a) Es ist mindestens die Hälfte des Flüssigkeitsvolumens Aceton anzuwenden, um den Komplex in Lösung zu halten.

b) Die Konzentration der Schwefelsäure ist auf die Intensität, nicht aber auf das Zustandekommen der Färbung von Einfluß.

c) Die Eisensalzlösung wird am besten zuletzt zugegeben. Fügt man z. B. die Lösung des Nitrosophenylhydroxylamins am Ende zu, so kommt es an der Eintrittsstelle wegen starker, örtlicher Verarmung der Lösung an Aceton zu einer teilweisen Ausfällung des Komplexes, der sich dann in dem Aceton-Wasser-Gemisch nur langsam löst, was zu Fehlern Anlaß geben kann.

Auf Grund dieser Erfahrungen wurden alle Untersuchungslösungen nach folgendem Prinzip hergestellt: Man füllt einen Meßkolben zur Hälfte mit Aceton und fügt mittels Pipette eine bestimmte Menge Schwefelsäure bekannten Gehaltes zu. Dabei erwärmt sich dieMischung stark. Sie wird durch Einstellen in kaltes Wasser auf Zimmertemperatur abgekühlt. Danach wird die zu analysierende Lösung von Nitrosophenylhydroxylamin bzw. seines Salzes in Wasser oder Aceton zugesetzt und daraufhin eine abgemessene Menge der Eisensulfatlösung. Man füllt mit Wasser auf, mischt und photometriert.

*4. Wahl des Farbfilters.* Um die für die optischen Messungen günstigste Wellenlänge zu bestimmen, wurde eine 0,001 molare Lösung von Nitrosophenylhydroxylamineisen(III) in Aceton mit allen Filtern des Photometers gegen Aceton als Vergleichslösung gemessen. Abb. 1 zeigt die Abhängigkeit des Extinktionsmoduls E/d von der Wellenlänge. Die Extinktion steigt im blauen Gebiet gegen das ultraviolette stark an

d. h. das Absorptionsmaximum liegt im UV. Man mißt daher am genauesten mit blauem Licht, befindet sich dann aber im stark ansteigenden Kurventeil und muß also weitgehend monochromatisches Licht verwenden, damit nicht eine scheinbare Ungültigkeit des LAMBERT-BEERschen Gesetzes vorgetäuscht wird. Diese Bedingung ist durch die Anwendung der Hagephot-Lampe mit dem blauen Hg-Filter (Filterschwerpunkt 436 mμ) praktisch weitgehend erfüllt.

*5. Störungen durch Zersetzungsprodukte des Nitrosophenylhydroxylamins und der Einfluß der Säurekonzentration.* Nitrosophenylhydroxylamin und seine Salze, auch die schwerlöslichen Metallderivate werden durch verdünnte Säuren in der Kälte und besonders beim Erwärmen mehr oder weniger stark zersetzt[2]. Dieser Zerfallsprozeß, der auch in indifferenten Lösungsmitteln vor sich geht[2, 3], ist in seinen Einzelheiten nicht völlig geklärt. Sicher ist dabei das Auftreten von Nitrosobenzol, was sich durch die starke Grünfärbung der Lösungen von Kupferron in verdünnten Säuren zu erkennen gibt. Da man die einzelnen Zerfallsprodukte nicht genau kennt, so ist es nicht möglich, Versuche darüber anzustellen, wieweit sie stören können. Versuche im Reagensglas zeigten, daß selbst 1molare Lösungen von Nitrosobenzol in Aceton mit Eisen(III)-Ionen keine Braunfärbung ergeben. Beobachtungen, die später gemacht wurden, lassen darauf schließen, daß die Zerfallsprodukte des Nitrosophenylhydroylamins nicht stören.

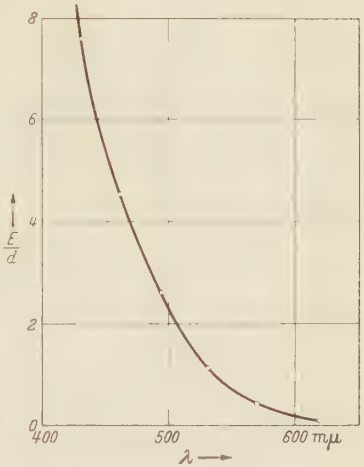


Abb. 1. Abhängigkeit des Extinktionsmoduls E/d von der Wellenlänge.

Infolge der Zersetzung des Nitrosophenylhydroxylamins in Lösung nimmt die Extinktion mit der Zeit ab. Es wurde eine Meßreihe durchgeführt, in welcher unter Konstanthaltung der Konzentration aller anderen Komponenten nur der Säuregehalt variiert wurde. Die Lösungen wurden sofort nach der Herstellung gemessen und die Messungen nach 30 und 60 min wiederholt (siehe Tab. 1, S. 348).

Man ersieht daraus, daß man die Lösungen unmittelbar nach ihrer Herstellung messen muß. Die Intensität der Färbung nimmt um so rascher ab, je höher die Konzentration an freier Säure ist. Am besten arbeitet man mit möglichst niedriger Säurekonzentration. Versuche zeigten, daß Lösungen mit 0,0025 bis 0,01 Molen Schwefelsäure pro Liter ihre Extinktion während einer Stunde praktisch nicht ändern.

Tabelle 1. *Einfluß der Säurekonzentration und des Alters der Lösung auf die Extinktion.* Konzentrationen: Kupferron: 3 Millimole/1; $Fe_2(SO_4)_3$: 3 Millimole/1; Aceton: 50 Vol.-%. Vergleichslösung: Aceton.

| Alter der Lösung in Minuten | Werte des Extinktionsmoduls E/d bei verschiedenen Säurekonzentrationen | | |
|---|---|---|---|
| | 0,04 Mole/1 | 0,50 Mole/1 | 1,0 Mole/1 |
| 5 | 4,57 | 3,93 | 3,64 |
| 30 | 3,67 | 2,48 | 0,58 |
| 60 | 3,18 | 2,05 | 0,15 |

Wenn zu wenig Säure vorhanden ist, entsteht aus Eisen(III)-salzlösungen durch Hinzufügen von Aceton ein gelbbrauner Niederschlag. Nach den Versuchsergebnissen in der Tab. 1 ist die Extinktion vom Säuregehalt abhängig. Daher ist die Konzentration an freier Säure bei Lösungen, deren Extinktionen miteinander verglichen werden sollen, konstant zu halten.

Bei angesäuerten Lösungen von Nitrosophenylhydroxylamin oder seinen Salzen geht der Zersetzungsprozeß auch in der Kälte so rasch vor sich, daß man auf diese Weise keine genauen Messungen machen kann. Dieselben Lösungen, wie sie für die Versuche der Tab. 1 dienten, wurden — wie früher — dadurch bereitet, daß man eine bestimmte Menge wäßriger Kupferronlösung zu dem Aceton-Säure-Gemisch fließen ließ. Es wurde dann aber eine bestimmte Zeit gewartet, daraufhin die Eisen(III)-salzlösung hinzugefügt und sofort danach gemessen. In der Wartezeit zersetzte sich das Nitrosophenylhydroxylamin, die Lösungen färbten sich infolge Bildung von Nitrosobenzol zusehends grün. Durch den Zusatz der Eisen(III)-Ionen wird mit dem noch unzersetzten Nitrosophenylhydroxylamin der in Säuren beständige Eisenkomplex gebildet und so die Zersetzung gebremst (siehe Tab. 2):

Tabelle 2. *Zersetzung von Nitrosophenylhydroxylamin durch verdünnte Schwefelsäure.* Konzentrationen: Siehe Tab. 1. Vergleichslösung: Wasser.

| Wartezeit in Minuten | Werte des Extinktionsmoduls E/d bei verschiedenen Säurekonzentrationen | | |
|---|---|---|---|
| | 0,04 Mole/1 | 0,50 Mole/1 | 1,00 Mole/1 |
| 10 | 3,65 | 3,61 | 0,015 |
| 30 | 1,32 | 0,630 | 0,010 |
| 60 | 0,516 | 0,167 | 0,012 |

Bei Erwärmung geht der Zersetzungsprozeß noch wesentlich rascher vor sich. Daraus ist zu ersehen, daß die Untersuchungslösungen unter guter Kühlung und schnell gemischt werden müssen.

Die in den Tab. 1 und 2 mitgeteilten Versuchsergebnisse können gleichzeitig als Stütze dafür dienen, daß die Zersetzungsprodukte des Nitrosophenylhydroxylamins in saurer, acetonhaltiger Lösung mit

Eisen(III)-Ionen keine merkliche Färbung geben können, sonst würde die Intensität der Färbung kaum abnehmen, wenn das Nitrosophenylhydroxylamin durch Zersetzung verschwindet.

*6. Einfluß der Eisen(III)-Ionenkonzentration und der Ammonium-Ionen auf die Intensität der Färbung.* Es erscheint zunächst naheliegend, soviel Eisen(III)-salz anzuwenden, daß mit dem gleichzeitig anwesenden Nitrosophenylhydroxylamin der der Formel $[C_6H_5N(NO)O]_3Fe$ entsprechende Komplex gebildet werden kann. Bei den bisherigen Versuchen war die Konzentration der Eisen(III)-Ionen doppelt so hoch als

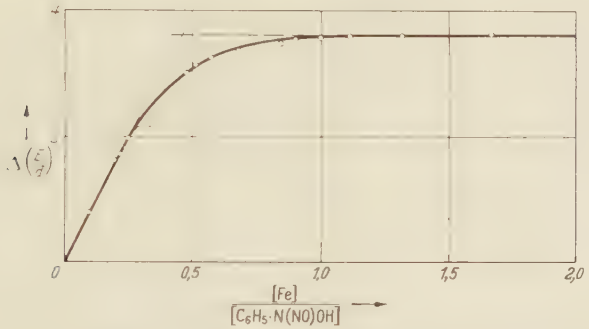


Abb. 2. Abhängigkeit der Extinktion von der $Fe^{3+}$-Ionenkonzentration.

die der Nitrosophenylhydroxylaminreste. Um den Einfluß der Eisen(III)-Ionenkonzentration zu studieren, wurde eine Reihe von Lösungen hergestellt und gemessen, in denen das Molverhältnis $Fe : C_6H_5N(NO)OH$ von 0.1 bis 3.0 variiert wurde. Zu diesem Zwecke wurde die Konzentration des Nitrosophenylhydroxylamins und der Schwefelsäure sowie des Acetons konstant gehalten, dagegen die Konzentration der $Fe^{3+}$-Ionen von Lösung zu Lösung gesteigert. Die Schwefelsäurekonzentration betrug immer 0.25 Mole l. Die Vergleichslösungen waren wie die zu untersuchenden, aber ohne Zusatz von Nitrosophenylhydroxylamin hergestellt worden. In Abb. 2 sind die Meßresultate in Form einer Kurve dargestellt: Auf der Abscisse sind die Molverhältnisse $Fe_2(SO_4)_3/C_6H_5N(NO)OH$ aufgetragen, auf der Ordinate die durch die Messung direkt gewonnene Differenz des Extinktionsmoduls $\frac{E}{d}$ der Untersuchungs- und Vergleichslösungen:

$$\Delta\left(\frac{E}{d}\right) = \left(\frac{E}{d}\right)_{\text{Untersuchungslösung}} - \left(\frac{E}{d}\right)_{\text{Vergleichslösung}}$$

Legt man die Tangenten an die Kurve, so schneiden sie sich beim Molverhältnis $Fe_2(SO_4) : C_6H_5N(NO)OH = 1:2$. Daraus kann man schließen, daß in dem Komplex, der sich in Lösung befindet, auf 1 $Fe^{3+}$-Ion 2 Reste des Nitrosophenylhydroxylamins kommen. Infolge der

Dissoziation des Komplexes macht die Kurve bei diesem Molverhältnis keinen scharfen Knick, sondern geht in Form einer Rundung aus dem Gebiet des $Fe^{3+}$-Ionen-Unterschusses in das des Überschusses über. Beim Molverhältnis $Fe_2(SO_4)_3 : C_6H_5N(NO)OH = 1:1$ ist die Dissoziation praktisch zurückgedrängt und die Extinktion bleibt auch bei weiterem Zusatz von $Fe^{3+}$-Ionen konstant. Setzt man also zu einer Lösung, die $Fe^{3+}$-Ionen enthält, eine Lösung von Kupferron zu, so entsteht der bekannte Eisenkomplex von der Formel $[(C_6H_5)N \cdot (NO)O]_3Fe$, wenn Kupferron im Überschuß ist. Ist dagegen Eisen im Überschuß, so färbt sich die Lösung nur tiefbraun unter Bildung des Komplexes von der Zusammensetzung $[(C_6H_5)N(NO)O]_2Fe$. Es ergibt sich daher die praktische Forderung für die spektralphotometrische Bestimmung, daß das Molverhältnis $Fe_2(SO_4)_3/(C_6H_5)N(NO)OH$ gleich 1 oder größer sein soll, wenn man von der Konzentration der $Fe^{3+}$-Ionen unabhängig sein will. Daraus folgt weiter, daß die bei der Analyse zu erwartende Menge Nitrosophenylhydroxylamin ungefähr bekannt oder abschätzbar sein muß.

Bei den bisher beschriebenen Versuchen wurde eine schwefelsaure Eisen(III)-sulfatlösung verwendet. Wie Versuche zeigten, kann man auch eine salzsaure Eisen(III)-chloridlösung nehmen. Es wurden ferner Versuche angestellt, um den Einfluß der Ammonium-Ionen zu prüfen. Lösungen, die hinsichtlich ihres Gehaltes an $NH_4$-Ionen verschieden, sonst aber gleich zusammengesetzt waren, zeigten jedoch praktisch keinen Unterschied in der Extinktion (vgl. Tab. 3). Die Variierung der $NH_4$-Ionenkonzentration geschah durch Zugabe wechselnder Mengen 1 m Ammoniumsulfatlösung.

Tabelle 3. *Einfluß der $NH_4^+$-Ionen auf die Extinktion.*
Konzentrationen: Kupferron: 3 Millimole/1; $H_2SO_4$: 0,25 Mole/1; $Fe_2(SO_4)_3$: 33 Millimole/1; Aceton: 50 Vol.-%. Vergleichslösung: Wasser.

| Versuch Nr. | $NH_4^+$-Konzentration Mole/1 | Extinktionsmodul E/d |
|---|---|---|
| 1 | 0,01 | 3,92 |
| 2 | 0,05 | 3,94 |
| 3 | 0,10 | 3,87 |
| 4 | 0,20 | 3,82 |

Da also die $NH_4^+$-Ionen ohne Einfluß auf die Extinktion sind, ergibt sich als weitere praktische Folgerung, daß man bei der Bestimmung von freiem Nitrosophenylhydroxylamin dieses am besten wegen seiner großen Zersetzlichkeit in konzentriertem Ammoniak auflöst und diese Lösung photometriert.

Aceton spielt nur die Rolle eines Lösungsmittels. Wenn seine Konzentration genügend hoch ist, um den Komplex in Lösung zu halten, hat

es keinen Einfluß auf die Extinktion. Bei zu geringen Gehalten an Aceton beginnt der Komplex auszufallen.

Tabelle 4. *Prüfung des* Lambert-Beer*schen Gesetzes.*
Konzentrationen: $H_2SO_4$: 0,05 Mole 1; Aceton: 50 Vol.-%. Vergleichslösung: Wasser.

| Versuch Nr. | Kupferron Konzentration Millimole/l | Schichtdicke in cm | Extinktionsmodul E/d |
|---|---|---|---|
| 1 | 4,0 | 0,10 | 6,61 |
| 2 | 1,6 | 0,25 | 6,59 |
| 3 | 0,8 | 0,50 | 6,63 |
| 4 | 0,4 | 1,00 | 6,60 |

*7. Gültigkeit des* Lambert-Beer*schen Gesetzes.* Zur Prüfung der Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes wurden Messungen der Extinktion bei konstant gehaltenem Produkt: Schichtdicke mal Konzentration vorgenommen (Tabelle 4).

Das Lambert-Beersche Gesetz wurde in einem Konzentrationsbereich von 0,4 bis 4 Millimolen Nitrosophenylhydroxylamin pro Liter geprüft und für gültig befunden, wie aus den praktisch konstanten Werten des Extinktionsmoduls zu ersehen ist.

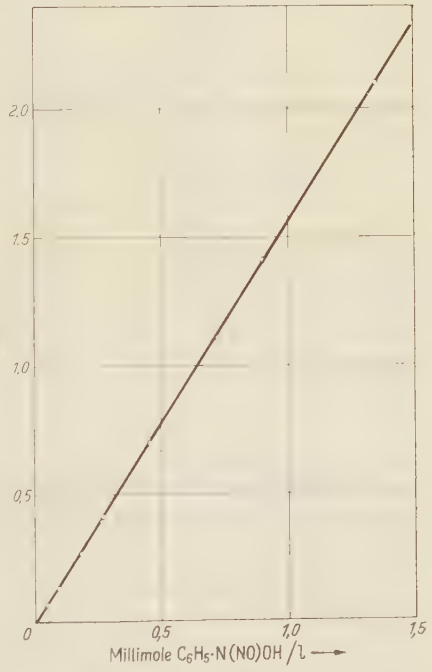

Abb. 3. Eichkurve.

*8. Arbeitsvorschrift.* Nach Zusammenfassung aller Ergebnisse ergibt sich folgende Arbeitsvorschrift zur Herstellung der Untersuchungslösungen bzw. zur Aufstellung einer Eichkurve: In einen 100 ml-Meßkolben werden mittels Pipetten 50 ml Aceton und 7 ml n Schwefelsäure eingemessen, dann wird die warm gewordene Mischung durch Einstellen in kaltes Wasser auf Zimmertemperatur abgekühlt. Daraufhin fügt man mittels Mikrobürette eine frisch bereitete 0,01 molare wäßrige Kupferronlösung hinzu und sofort danach 30 ml einer m Eisen(III)-sulfatlösung in 0,2 n Schwefelsäure. Man füllt mit kaltem Wasser bis zur Marke auf, mischt und photometriert sofort mit monochromatischen, blauem Licht (Wellenlänge 436 m$\mu$). Alle Operationen vom Zusetzen der Nitrosophenylhydroxylaminlösung bis zum Photometrieren müssen möglichst rasch hintereinander ausgeführt werden. Die Vergleichslösungen werden genau so, aber ohne Kupferronzusatz hergestellt.

Nach dieser Arbeitsvorschrift wurden eine Reihe von Untersuchungslösungen hergestellt und gemessen (Tab. 5). Mit den gemessenen Werten wurde eine Eichkurve gezeichnet (Abb. 3). Hat man unbekannte Mengen von Nitrosophenylhydroxylamin oder seinem Salze zu bestimmen, so stellt man entsprechend konzentrierte Lösungen in Wasser, Aceton oder Ammoniak her und verfährt dann wie oben beschrieben. Nach Messung der zu analysierenden Lösungen wird der Gehalt an Hand der Eichkurve festgestellt. Voraussetzung ist dabei, daß die Analysenlösungen ursprünglich nicht gefärbt sind.

Tabelle 5. *Abhängigkeit der Extinktion von der Konzentration des Nitrosophenylhydroxylamins.*

Konzentrationen: Aceton: 50 Vol.-%; $H_2SO_4$: 0,1 Mol 1; $Fe_2(SO_4)_3$: 0,003 Mol 1.

| Versuch Nr. | Konzentration Nitrosophenyl. Millimole/1 | Extinktionsmodul E/d | Molekularer Extinktionskoeffizient $\varepsilon \cdot 10^{-3}$ | $\Delta\varepsilon$ in % des Mittelwertes |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,045 | 0,063 | 1,26 | —7,4 |
| 2 | 0,045 | 0,063 | 1,26 | —7,4 |
| 3 | 0,089 | 0,134 | 1,34 | —1,5 |
| 4 | 0,089 | 0,134 | 1,34 | —1,5 |
| 5 | 0,178 | 0,272 | 1,36 | ±0,0 |
| 6 | 0,178 | 0,272 | 1,36 | ±0,0 |
| 7 | 0,267 | 0,395 | 1,32 | —2,9 |
| 8 | 0,267 | 0,402 | 1,34 | —1,5 |
| 9 | 0,445 | 0,704 | 1,41 | +3,7 |
| 10 | 0,445 | 0,710 | 1,43 | +5,1 |
| 11 | 0,712 | 1,11 | 1,37 | +0,7 |
| 12 | 0,712 | 1,10 | 1,37 | +0,7 |
| 13 | 0,890 | 1,42 | 1,42 | +4,4 |
| 14 | 0,890 | 1,42 | 1,42 | +4,4 |
| 15 | 1,34 | 2,11 | 1,40 | +2,9 |
| 16 | 1,34 | 2,08 | 1,38 | +1,5 |
| 17 | 1,78 | 2,80 | 1,40 | +2,9 |
| 18 | 1,78 | 2,83 | 1,41 | +3,7 |
| | | Mittelwert | 1,36 | |

Da das Lambert-Beersche Gesetz in dem untersuchten Konzentrationsbereich gültig ist, so verläuft die Eichkurve geradlinig und der molekulare Extinktionskoeffizient $\varepsilon$ ist praktisch konstant In der letzten Rubrik der Tab. 5 ist die prozentuale Abweichung der einzelnen $\varepsilon$-Werte vom Mittelwert angegeben. Die Abweichungen betragen $\pm 5\%$ vom Mittelwert.

Man könnte daran denken, nach derselben Methode Eisenbestimmungen durchzuführen, indem man zu einer überschüssigen, acetonhaltigen Kupferronlösung die zu analysierende Eisenlösung hinzufügt. Auch in diesem Falle ist die Intensität der entstehenden Braunfärbung dem Eisengehalte proportional, wie aus dem geradlinigen Anfangsverlauf

der Kurve in Abb. 2 hervorgeht. Orientierende Versuche zeigten jedoch, daß dieses Verfahren gegenüber anderen schon bekannten Methoden keine Vorteile aufweist. Die Untersuchungen wurden deshalb nicht fortgesetzt.

**Zusammenfassung.**

1. Es wurde festgestellt, daß Nitrosophenylhydroxylamin in saurer, acetonhaltiger Lösung mit $Fe^{3+}$-Ionen einen tiefbraunen Komplex von der Zusammensetzung $[C_6H_5N(NO)O]_2Fe$ liefert, der als Grundlage für eine spektralphotometrische Bestimmung von Nitrosophenylhydroxylamin und seiner ungefärbten Salze dienen kann.

2. Es wurde eine entsprechende Arbeitsvorschrift ausgearbeitet.

**Literatur.**

[1] Bamberger, E., u. O. Baudisch: Ber. dtsch. Chem. Ges. **27**, 1435 (1894). — [2] Wohl, A.: Ber. dtsch. Chem. Ges. **27**, 1435 (1894). — [3] Bamberger, E.: Ber. dtsch. Chem. Ges. **27**, 1554 (1894); **31**, 574, 581, 1507 (1898); **34**, 66 (1901); **42**, 1682 (1909).

Dr. E. Gastinger, 3, Rue Tardieu, Paris 18e.

# Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

## I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

**Literatur.** Autenrieth-Keller: *Quantitative chemische Analyse zum Gebrauch in chemischen und pharmazeutischen Laboratorien.* Achte, erweiterte und verbesserte Auflage von o. Prof. Dr. O. Keller. XX, 292 Seiten mit 21 Abbildungen im Text. Nachdruck. Verlag Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1951. Preis geb. DM 11,—, brosch. DM 10,—.

Die 8. Auflage des „Autenrieth-Keller" ist an dieser Stelle[1] bereits gewürdigt worden. Die Auflage war rasch vergriffen, so daß schon nach einem Jahr ein Nachdruck notwendig wurde, auf den hiermit hingewiesen sei.

O. Ruff-H. A. Lehmann, *Einführung in das chemische Praktikum für Studierende der Chemie und Hüttenkunde.* 4. Auflage. Mit einem Vorwort von Prof. Dr. E. Thilo. VIII, 86 Seiten mit 9 Abbildungen. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig 1952. Preis geb. DM 5,—.

Das bekannte Praktikumsbuch von O. Ruff, dessen 1. und 2. Auflage in dieser Zeitschrift besprochen wurden[2], ist nach langer Pause in der Bearbeitung von H.-A. Lehmann neu erschienen. Einteilung und Umfang des Werkchens sind unverändert geblieben. Einzelheiten sind, wo notwendig, geändert oder neu eingefügt worden, z. B. sind an passenden Stellen die neu entdeckten Elemente kurz charakterisiert. Das bewährte System, keine Erklärungen zu den einzelnen Versuchen zu

[1] Vgl. diese Z. **133**, 360 (1951).
[2] Vgl. diese Z. **74**, 457 (1928); **110**, 421 (1937).

geben, sondern den Studierenden zum Selbstdenken anzuregen, ist beibehalten worden. Um die Beantwortung der zahlreichen Fragen zu erleichtern, ist das Buch mit Schreibpapier durchschossen. Das Werk wird zweifellos auch weiter im Praktikumsunterricht gute Dienste leisten.

B. Lange, *Kolorimetrische Analyse.* Vierte neu bearbeitete und erweiterte Auflage unter Mitwirkung H. Hirschmüller und K. Menzel. XXIII, 395 Seiten mit 104 Abbildungen und 18 Tabellen. Verlag Chemie, G.m.b.H., Weinheim/Bergstr. 1952. Preis Ganzleinen DM 23,80.

Seit Erscheinen der 3. Auflage[1] von Langes Kolorimetrischer Analyse sind 8 Jahre vergangen und in dieser Zeit hat die Colorimetrie (Photometrie, Spektralphotometrie) eine sehr rasche Entwicklung genommen. Dieser Entwicklung ist in der Neuauflage Rechnung getragen. Der erste Abschnitt Grundsätzliches und Apparatives ist weitgehend geändert, zum Teil neu geschrieben. Das Kapitel über Ultrarot-Spektrometer ist neu hinzugekommen, das über Flammenphotometer stark erweitert. Außerdem sind neuartige Colorimeter und photoelektrische Spezialgeräte beschrieben und abgebildet, einzelne veraltete Apparate sind weggelassen. Im speziellen Teil sind die Elemente Beryllium, Bor, Fluor, Jod neu berücksichtigt, Schwefel und Schwefelsäure bedeutend ausführlicher behandelt. Wesentliche Ergänzungen sind u. a. auch bei den medizinischen und biologischen Methoden festzustellen. Jedem Kapitel ist eine Literaturübersicht angeschlossen, die bis in die letzten Jahre fortgeführt ist. Bei manchen von den im Text beschriebenen Methoden handelt es sich freilich um Verfahren, die noch nicht überprüft sind, so daß bei der praktischen Anwendung mitunter mit Korrekturen gerechnet werden muß. Dies ist aber in einem Werk, das eine gewisse Vollständigkeit anstrebt, kaum zu vermeiden. Im ganzen ist die Neuauflage sehr zu begrüßen, man wird sie oft zu Rate ziehen.

E. Thilo, *Anorganische Chemie in Frage und Antwort.* 3., verbesserte und ergänzte Auflage. 132 Seiten mit 3 Abbildungen. Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1952. Preis brosch. DM 4,—.

Das Werk hat seit seiner 1. Auflage[2] im Jahre 1948 Verbesserungen und, soweit es die Entwicklung der anorganischen Chemie erfordert, Ergänzungen erfahren. Es wird dem Studierenden wie bisher ein sehr willkommener und zuverlässiger Helfer sein. A. Kurtenacker.

**Spektralanalyse.** Auf die Besonderheiten der spektrochemischen *Analyse von Aluminium und Aluminiumlegierungen in Form stiftförmiger Proben* gehen R. W. Callon und L. P. Charette[3] ein, die die Untersuchungen mit einem Quantometer der A.R.L. durchführten. Bei diesem selbstregistrierenden Instrument ergeben sich naturgemäß ganz andere Verhältnisse, als wenn in die Analyse noch die Fehler der photographischen Aufnahme und der photometrischen Auswertung mit eingehen. Die Verf. verwenden in der Analysenfunkenstrecke stiftförmige Elektroden von etwa 0,6 cm Durchmesser. Im einzelnen wird die *Bestimmung von Si, Cu, Mg, Fe, Ni* und *Mn in Aluminium* behandelt. Außerdem werden die noch erfaßbaren Grenzkonzentrationen in Al für eine Reihe von Elementen bestimmt. Sie liegen in der Größenordnung von $10^{-3}$ bis $10^{-4}$ %. J. van Calker.

D. E. Williamson und D. Z. Robinson[4] kommen im Anschluß an eine allgemeine Betrachtung der Arbeit von *Analysenautomaten*, welche in einzelne Arbeitsvorgänge zerlegt wird, auf den Sonderfall der „*direkt messenden Spektrometer*". Zur

[1] Besprechung der 1. Auflage vgl. diese Z. **123**, 351 (1942).

[2] Vgl. diese Z. **129**, 267 (1949).

[3] Analyt. Chemistry **23**, 960 (1951). Alum. Lab. Ltd., Arvida, Quebec, Canada.

[4] Analyt. Chemistry **23**, 1590 (1951). Baird Associates Inc. Cambridge 38. Mass.

völligen Ausnützung ihrer Arbeitsgeschwindigkeit und zur Entlastung des Bedienungspersonals sollen diese Geräte die Analysenresultate möglichst rasch automatisch anzeigen, also zusätzliche Rechnungen entbehrlich machen. Die beim Baird-Direct-Reading-Spectrometer benutzte Anordnung, bei welcher die Intensitätsverhältnisse von Linienpaaren in der Entladezeit von Kondensatoren zum Ausdruck kommen und mit Hilfe präziser Zeitmesser bestimmt werden, wird hierauf beschrieben und diskutiert. Es wird hervorgehoben, daß diese Anordnung eine Beschriftung der Zeitmesserskalen mit Konzentrationsangaben ermöglicht, da sich verschiedene veränderliche Faktoren in einfacher Weise berücksichtigen lassen. Vorausgesetzt werden muß allerdings eine Konstanz der Konzentration des Bezugselementes in den Proben. Bei niedrig legierten Stählen ist diese Bedingung praktisch erfüllt, bei hochlegierten Proben hingegen kann die Skala nur „scheinbare Gehalte" liefern, die mit Hilfe zusätzlicher elektrischer Geräte z. B. des Direct Reading Dilution Computer der Librascope Inc. umgerechnet werden müssen. Die Einzelheiten der Arbeit wie mathematische Ableitungen, Schaltskizzen usw. lassen sich im Rahmen eines Kurzreferats nicht wiedergeben.

Auch die Arbeit von E. Fitzer[1] behandelt den Aufbau und die Arbeitsweise der *direkt anzeigenden Spektrometer*. Nach einer kurzen Schilderung der Photozellen mit Elektronenvervielfacher (Multipliers), welche den Bau betriebssicherer, direkt anzeigender Spektrometer überhaupt erst ermöglichten, bespricht der Verfasser verschiedene Anordnungen direkt anzeigender Spektrometer und zwar das bei der Dow Chemical Corporation von Saunderson und Mitarb. gebaute „*Direct Reading Spectrometer*" sowie das von Hasler und Kemp entwickelte „*Quantometer*". Beiden Anordnungen ist gemeinsam, daß eine Bezugslinie sowie die Analysenlinie mit Hilfe von Blenden aus dem Spektrum isoliert werden und deren Intensität über einen gewissen Zeitraum mit Hilfe der Vervielfacherzellen integrierend gemessen wird. Die Integration erfolgt ebenfalls übereinstimmend durch Speichern der Photoströme in verlustfreien Kondensatoren; hinsichtlich der Beendigung und Auswertung des Meßvorgangs besteht jedoch ein grundsätzlicher Unterschied:

Bei dem von Saunderson angewandten Prinzip wird die Belichtungszeit mit Hilfe eines Zeitschaltgerätes festgelegt; die Ermittlung der Intensitätsverhältnisse von Bezugslinie zu Analysenlinie geschieht anschließend an das Anfunken der Probe durch Vergleich der Entladezeiten von Bezugs- und Analysenkondensatoren. Bei der von Hasler und Kemp angewandten, von den Applied Research Laboratories mit großem Erfolg in die industrielle Praxis eingeführten Anordnung bewirkt der Kondensator, welcher der Bezugslinie zugeordnet ist, nach Erreichen einer bestimmten Ladespannung die Beendigung des Anfunkens durch Abschalten des Anregungsgeräts und veranlaßt gleichzeitig eine successive automatische Registrierung der Ladespannungen der zahlreichen, den Analysenlinien (bis 50) zugeordneten Kondensatoren. In der Arbeit sind Einzelheiten der optischen und elektrischen Anordnung direkt messender Spektrometer, vor allem des vollkommensten und modernsten Geräts dieser Art, des Produktionskontrollquantometers von A. R. L., Angaben über die zur Untersuchung verwandten Nachweis- und Bezugslinien, die Analysendauer sowie die Analysengenauigkeit enthalten. Die Veröffentlichung vermittelt dem analytisch interessierten Chemiker ein eindrucksvolles Bild der spektrochemischen Analysenautomaten.

B. L. Vallee und Ruth W. Peattie[2] untersuchten *den zeitlichen Verlauf der Verflüchtigung von 31 Elementen* in einem, mit 6 bzw. 15 Ampere in Luft- oder Helium-

[1] Österr. Chemiker-Ztg. **53**, 34 (1952). Techn. Hochschule, Wien.

[2] Analyt. Chemistry **24**, 434 (1952). Massachussetts Inst. of Technol., Cambridge, Mass.

atmosphäre betriebenen Lichtbogen. Sie schufen auf diese Weise wertvolle Unterlagen für die Auswahl von Bezugselementen bzw. Bezugslinien bei spektrochemischen Untersuchungen. Bei den Elementen, deren Verhalten untersucht wurde, handelt es sich entweder um solche, die in biologischen Materialien auftreten, wie Li, Rb, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, Zr, V, Cr, Mo, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Sn, Pb und Al oder um Elemente, welche infolge ihrer Seltenheit in biologischen Proben als Bezugselemente in Betracht kommen, wie z. B. Be, Nb, Ge, Re, Ru, Pd, Ga, In, Bi, Sc und Y.

Für die Durchführung ihrer Versuche stellten Verfasser eine biologische Asche her, welche 14% Na als NaCl, 21,6% K als $K_2HPO_4$, 4,3% Ca als $CaCO_3$, 2,2% Mg und 1,1% Fe als Oxyde enthielt. 500 mg dieser Asche wurden mit je 500 mg $CaCO_3$ und Graphitpulver sowie mit 2 oder 4 mg des zu untersuchenden Elements (als Oxyd oder Salz) gründlich gemischt. Eine Probe des Gemisches kam in die Bohrung einer reinen Graphitelektrode und wurde unter Verwendung einer zweiten Graphitelektrode im Lichtbogen verdampft. Während der Verdampfung wurde mit Hilfe eines großen Wadsworth-Spektrographen von 5 zu 5 sec je eine Spektralaufnahme auf Eastman 103-0-Platten gemacht. In den aufeinanderfolgenden Spektrogrammen wurden dann sowohl Bogenlinien als auch Funkenlinien des zugefügten Elements gemessen und mit Hilfe der Schwärzungskurve unter Berücksichtigung des Linienuntergrundes auf Intensitätswerte umgerechnet. Die Versuchsergebnisse, welche in Form von Kurven und Profilen dargestellt sind, vermitteln ein anschauliches Bild des unterschiedlichen Verlaufs der Verflüchtigung der einzelnen Elemente; sie zeigen auch, daß einige Elemente in Luft und in Helium ganz andere Verdampfungseigenschaften haben. Dies ist für die Auswahl geeigneter Bezugselemente bei spektrochemischen Untersuchungen von Bedeutung. W. Schuhknecht.

Da die spektrochemischen Verfahren für viele Aufgaben, insbesondere für die Metallbestimmung in biologischen Substanzen nicht empfindlich genug sind, untersuchen G. Gorbach und F. Pohl[1] die Möglichkeit der *Anreicherung und spektralanalytischen Bestimmung der Spurenmetalle*. Sie prüfen zu diesem Zweck die Anreicherungsverfahren auf ihren Wirkungsgrad und bedienen sich auch bei dieser Untersuchung der spektrochemischen Verfahren. Da bei Fällungsreaktionen Fehler durch Adsorption, Mitfällung usw. entstehen können, wird die Anreicherung durch Ausschütteln mit organischen Reagenzien, die zur Bildung chloroformlöslicher Innerkomplexverbindungen mit Metallen befähigt sind, bevorzugt. Die verschiedenen Extraktionen werden spektralanalytisch zur Beurteilung des Wirkungsgrades der Reagenzien untersucht. Am günstigsten erwies sich die aufeinanderfolgende Extraktion mit Dithizon und Oxin. J. van Calker.

G. Gorbach und F. Pohl[2] entwickelten in Fortsetzung ihrer obigen Versuche ein *Verfahren zur Anreicherung der in pflanzlichen und tierischen Substanzen sowie in Bodenproben vorhandenen Spurenelemente* und zu ihrer Trennung von dem meist reichlich vorhandenen Eisen, welches die anschließende *spektralanalytische Untersuchung* erschwert. Sie veraschen pflanzliche und tierische Substanzen in Quarzschalen bei etwa 400° C, extrahieren nach Verkohlung mit n-Salzsäure und beenden die Zersetzung durch wiederholtes Behandeln mit konzentrierter Salpetersäure, Erhitzen und Extrahieren mit Salzsäure. Die Bodenproben werden zur Entfernung der organischen Stoffe bei 500° C im Platintiegel erhitzt und anschließend zur Entfernung der Kieselsäure mit Perchlorsäure und reinster Flußsäure aufgeschlossen. Nach Literaturangaben treten hierbei keine Verluste an Silber, Kupfer, Gold, Zink, Cadmium, Vanadium, Wismut, Titan, Zinn, Molybdän, Kobalt und Nickel auf.

[1] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **38**, 258 (1951). Techn. Hochschule Graz.
[2] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **38**, 328 (1951).

Die Trennung des Eisens von den Spurenelementen wurde mit Hilfe von Acetat- und Benzoatfällung sowie durch Extraktion mit Äther, Oxin- und Dithizonlösungen versucht. Zum Ziel führte schließlich folgender Arbeitsgang: Die durch Aufschließen der Probe erhaltene Lösung wird mit Ammoniumbenzoat gefällt. Der Benzoatniederschlag enthält neben dem Eisen eventuell vorhandenes Al, Cr, Bi, Sn, Ti, V, Zr sowie adsorbierte Spuren anderer Elemente; im Filtrat befinden sich gegebenenfalls Au, Cd, Ce, Co, Cu, Ga, Hg, In, Mn, Mo, Ni, Pb, Pd, Sb, Tl, Y und Zn. Der Benzoatniederschlag wird in starker Salzsäure gelöst, diese Lösung wird ausgeäthert und – nach vorherigem Einengen – dem Filtrat der Benzoatfällung (F1) zugefügt. In den Ätherauszug geht neben dem Eisen nur Zinn. Das Filtrat (F1) wird mit Tartrat maskiert und bei $p_H = 7$ mit Dithizonlösung extrahiert. Der Auszug, welcher Cd, Co, Ni, In, Pb, Tl, Zn, Bi, Au, Cu, Hg und Pd enthalten kann, wird eingeengt und dient nach Zerstörung der Dithizonate und Zusatz des Leitstoffs zur spektrochemischen Untersuchung. Die extrahierte Lösung selbst wird nach Zerstören der Tartrats mit Oximlösung bei $p_H = 5$ und 6,5 extrahiert. Die vereinigten Oxinauszüge werden nach Zerstören des Oxins, Einengen und Zugeben eines Leitstoffes ebenfalls spektrochemisch untersucht; sie können Al, Ti, V, Ga, Mo, Ce, Mn, Sb, Y und Zr enthalten.

Die Verfasser geben eine genaue Arbeitsvorschrift für ihren hier vereinfacht wiedergegebenen Trennungsgang und erörtern seine Fehlerquellen. Daß die Einschleppung von Spuren durch unreine Reagenzien und Gefäße bei solchen Untersuchungen eine Rolle spielt, kann kaum überraschen. Das Gorbachsche Verfahren zur Anreicherung der Spurenmetalle ist nach Auffassung des Referenten ein wichtiger Beitrag zu dem stetig wachsenden Arbeitsgebiet der Spurensuche.

W. Schuhknecht.

In zwei Arbeiten über *die quantitative spektrochemische Analyse mit Hilfe des Gleichstrom-Kohlebogens* berichtet N. W. H. Addink[1] über die von ihm angewandten Verfahren. In der ersten Arbeit führt er die Gleichung $i = k \cdot c^n$ ein, die für seine Untersuchungen wesentlich ist. Darin bedeutet $i$ die Intensität einer Spektrallinie, $c$ die Konzentration des entsprechenden Elements und $k$ und $n$ Konstanten, auf deren Bedeutung im Lauf der Arbeit eingegangen wird. $n$ sollte bei kleinen Konzentrationen und schwachen Linien etwa den Wert *1* haben. Abweichungen hiervon werden beobachtet und können auf die spektralen Eigenschaften der betrachteten Linien, insbesondere Selbstumkehr und Lage der zugehörigen Energieniveaux im Termenschema zurückgeführt werden. Im Einzelnen behandelt der Verf. sein Verfahren der successiven Addition des zu bestimmenden Elements. Er gibt hierzu etwa folgende durch Abbildungen ergänzte Vorschrift: Man trage die Konzentrationswerte $x$, $x + a\%$, $x + b\%$ usw. linear gegen die Intensitätswerte auf, zeichne die $i$ $c$-Kurve und verlängere diese bis zum Schnitt mit der Konzentrationsachse. Der Abstand dieses Schnittpunktes vom Punkt $x$ liefert die unbekannte Konzentration $p$. Diese wird geprüft dadurch, daß man die Werte $p$, $p - a$, $p - b$ usw. im doppeltlogarithmischen Koordinatensystem gegen die entsprechenden $i$-Werte aufträgt. Die Meßpunkte liefern dann eine gerade Linie, aus deren Neigung sich der Exponent $n$ der obigen Gleichung ergibt. Die Arbeit enthält eine Reihe von Beispielen quantitativer Analysen, bei denen sich das Verfahren bewährt hat. Hierbei wird insbesondere auf die Wahl geeigneter Spektrallinien, den Vergleich mit Messungen an Standardproben und die Bedeutung der Konstanten $k$ hinsichtlich der Fehlergrenze hingewiesen. Einzelheiten müssen der interessanten und inhaltsreichen, aber leider sehr gedrängt zusammengefaßten Arbeit entnommen werden.

[1] Rec. Trav. chim. Pays-Bas (Amsterd.) **70**, 155 (1951). N. V. Philips Gloeilampenfabrieken, Eindhoven.

Die zweite Arbeit des Verf.[1] befaßt sich mit der *Analyse von biologischem Material und einer möglichen Wechselbeziehung zwischen dem Zinkgehalt von Leber und Blut und dem Krebsproblem.* Das Analysenmaterial wird trocken verascht, wobei die Temperatur 350° C nicht übersteigen soll, um die Verdampfung von Analysenbestandteilen zu vermeiden. Die Asche wird als Pulver im Gleichstrombogen bei 10 Amp. auf Graphitelektroden verdampft. In einem halbquantitativen Verfahren werden die Intensitäten der Spektrallinien auf die des Untergrundes bezogen. Bei quantitativen Bestimmungen wendet der Verf. das im ersten Teil beschriebene Verfahren der successiven Addition an. Die Untersuchungsergebnisse sind zwar, wie der Verf. selbst anerkennt, an einer viel zu geringen Zahl von Analysen gewonnen, doch scheinen sich Hinweise für eine gewisse Anreicherung von Zink in Tumorgewebe zu ergeben.

J. Y. Ellenberg und L. E. Owen[2] behandeln die *Anregung in einer besonderen Atmosphäre bei der verallgemeinerten halbquantitativen spektrographischen Analyse.* Als Elektroden verwenden sie hierbei Kohlestäbe, deren unterer auf der Stirnseite mit einer Bohrung versehen ist, die das Analysenmaterial aufnimmt. Diese Elektroden werden in ein Quarzgefäß eingebaut, welches von dem Gas der gewünschten Zusammensetzung durchströmt wird. Die Strahlung kann durch ein relativ weit von den Elektroden entferntes optisches Fenster austreten. Die Verf. untersuchen nun die Wirkung der Gasatmosphäre und ihrer Zusammensetzung auf die Intensität der Linien verschiedener Elemente. Sie stellen fest, daß das Intensitätsverhältnis Linie zu Untergrund u. U. günstig beeinflußt und somit die Nachweisempfindlichkeit gesteigert werden kann.

*Der Einfluß bestimmter Elemente auf die Linienintensität* im Gleichstrombogen ist ein Problem, welches für die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit spektrochemischer Analysen besonders wichtig ist und auch in Deutschland eingehend untersucht wurde. Ohne die Arbeiten z. B. von Rollwagen über spektrochemische Puffer zu erwähnen, untersuchen W. G. Schrenk und H. E. Clements[3] die Wirkung von Lithiumtartrat als spektrochemischer Puffer, um die Störung durch „dritte Analysenpartner", wie Kalium, welches die Intensität der Linien von Phosphor und Kobalt schwächt, oder von Calcium, welches die Kobaltlinien verstärkt, zu unterbinden. Die Verf. können eine Reihe von Elementen hinsichtlich ihrer Anfälligkeit gegen die Wirkung von Fremdelementen aufstellen: Sn, K, Co, Ca, P. In dieser Reihe werden die Linien jedes Elements durch die rechts von ihm stehenden Elemente verstärkt, durch die links stehenden geschwächt. Die Erscheinung kann durch Lithiumtartrat weitgehend beseitigt werden. Das Untersuchungsmaterial wird als Lösung auf der Stirnfläche einer abgedichteten Graphitelektrode eingedampft und im Gleichstrombogen bei 120 Volt und 8 Amp. angeregt.

Für die *spektrographische Bestimmung der Verunreinigungen von Galliumchlorid-Lösungen* dampfen W. M. Saltman und N. H. Nachtrieb[4] diese auf der flachen Stirnfläche von Kupferelektroden unter Zugabe von Ammoniummolybdat als Bezugselement ein. Die Anregung erfolgt mit einem kondensierten Funken mit kleiner Selbstinduktion. Synthetisierte Standardproben werden in analoger Weise im Funken verdampft und dienen zur Aufstellung von Eichkurven. Die Auswertung erfolgt in der üblichen Weise. Der mittlere Fehler für die Bestimmung von Al, Ca, Cr, Fe, Ge, In, Mg, Pt, V, Zn, Pb und Sn liegt bei etwa 10%.

[1] Addinck, N. W. H., Rec. Trav. chim. Pays-Bas (Amsterd.) **70**, 168 (1951).

[2] Analyt. Chemistry **23**, 1512 (1951). NEPA Project, Oak Ridge, Tenn.

[3] Analyt. Chemistry **23**, 1467 (1951). Kansas Agric. Exper. Station, Manhattan, Kansas.

[4] Analyt. Chemistry **23**, 1503 (1951). Univ. of Chicago, Ill.

Im Rahmen einer metallographischen Untersuchung berichtet F. Malamand[1] über *die spektrographische Analyse metallischer Oberflächenschichten, die durch thermische Diffusion von Chrom in Eisen und Stahl* gewonnen wurden. Hierzu wird ein Verfahren verwendet, bei dem die Proben parallel zur optischen Achse gegenüber einer Silberelektrode verschoben werden, um so die Oberfläche gleichmäßig abfunken zu können. Für die quantitative Cr-Bestimmung zwischen 10 und 50% werden die Linien Fe II 2599,39, Cr II 2677,15 und Ag I 3280,68 verwendet. Verf. gewinnt Kurven, die den Chromgehalt als Funktion der Tiefe für verschiedene Kohlenstoffgehalte zeigen. J. van Calker.

*Zur spektralanalytischen Bestimmung geringer Mengen Nickel in Kohlenstoffstählen* verwendet man nach M. N. Štutman und V. I. Ivanov[2] bei einer Nickelkonzentration von 0,03—0,3% am zweckmäßigsten die Analyse nach der letzten Linie von Nickel Ni 4714,4 Å; als Vergleichslinie dient die schwache Eisenlinie Fe 4721,0 Å. Da diese Linien bei normaler Stromstärke sehr schwach ausgeprägt sind, wird bei einer Stromstärke von 10 Amp gearbeitet. Als konstante Elektrode dient ein 10 mm starker am Ende zugespitzter Kupferstab, der an der Spitze einen Durchmesser von 3—4 mm hat. Die Bogenentfernung beträgt 3 mm, die Glühdauer 30 sec. Man arbeitet mit 400—500 g schweren konusförmigen Probestücken. Die Resultate der steelometrischen Bestimmung zeigen, daß der absolute maximale Fehler des beschriebenen Verfahrens ± 0,03—0,04% nicht übersteigt.

*Zur spektralanalytischen Bestimmung von Zusätzen in metallischem Nickel* verwenden L. N. Varšovskaja, L. M. Ivancov und V. V. Poljakova[3] einen kondensierten Funken ohne Selbstinduktion. Die Belichtungszeit kann dadurch auf 2 min herabgesetzt werden. Man arbeitet mit einer Kapazität von 5000 cm, einer Funkenstrecke von 2,5 mm und einer Spaltbreite von 0,02 mm. Der Funken wird zwischen 7 mm starken zugespitzten zylindrischen Elektroden erzeugt. Die Analyse wurde nach der Methode von 3 Standarden durchgeführt. Bei der Bestimmung von *Eisen* in Nickel werden die Eisenlinien Fe 2599,3 und Fe 2749,3 Å und die entsprechenden Nickellinien Ni 2588,3; Ni 2557,8 und Ni 2551,0 Å bzw. Ni 2648,7; Ni 2760,6; Ni 2825,2 und Ni 2842,4 Å verwendet. Es können 0,05—0,3% Eisen mit einer Genauigkeit von 3,2% bestimmt werden. Bei der *Silicium*bestimmung arbeitet man mit dem Linienpaar Si 2516,1 und Ni 2551,0 Å; hierbei können 0,15—0,25% Si mit einer Genauigkeit von 4,6% ermittelt werden. Zur Bestimmung von *Kobalt* im Nickel dienen die Linien Co 2580,8; Ni 2551,0 und Ni 2557,8 Å. Es können 0,30—0,75% Co mit einer Genauigkeit von 3,7% bestimmt werden. Zur *Kupfer*bestimmung werden die Linien Cu 3273,9 und Ni 3286,9 Å herangezogen. Der Bestimmungsbereich liegt zwischen 0,03—0,30% Cu bei einer Genauigkeit von 3,5%. A. Trofimow.

*Für die spektrographische Bestimmung von Aluminium in Silicasteinen* verwenden W. S. Sykes und D. Manterfield[4] $Nb_2O_5$ als inneren Standard. Man stellt eine Schmelze aus 49,25 g $Na_2CO_3$, 49,25 g Borax und 1,5 g $Nb_2O_5$ her, mischt 1,90 g dieser Schmelze mit 0,1 g der gepulverten Analysenprobe, erhitzt 4 min auf 1100 bis 1150° C und taucht auf 800° C vorerwärmte Graphitelektroden (6,5 mm ⌀, 25 mm Länge) mit dem abgeflachten Ende in die Schmelze, so daß eine gewisse Menge Material haften bleibt und eine solide Spitze von gleichmäßiger Stärke bildet. Man läßt abkühlen und kann die Elektroden gleich benutzen oder man bewahrt sie, um Wasseraufnahme zu verhindern, im Trockenschrank bei 105° C auf. Als zweite

[1] C. R. Acad. Sci. (Paris) **232**, 236 (1951).

[2] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 45 (1950) [Russisch].

[3] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 48 (1950) [Russisch].

[4] Metallurgia (Manchr.) **44**, 267 (1951). Steel, Peech & Tozer Branch of the United Steel Companies, Ltd.

Elektrode dient ein gleich großer Graphitstab. Die Anregung erfolgt durch Pfeilsticker-Bogen, das für die Analyse verwendete Linienpaar ist die Aluminiumlinie 3082,155 und die Nioblinie 3152,159 Å. Wegen der Einzelheiten der Durchführung der Bestimmungen und der Aufnahme der Eichkurve muß auf das Original verwiesen werden. H. Schmidt.

Eine größere Arbeitsgruppe mehrerer Öllaboratorien bestehend aus den Herren R. O. Clark, E. L. Baldeschwieler, C. M. Gambrill, C. E. Headington, H. Levin, J. M. Powers und J. B. Rather jr.[1] behandelt *das Verfahren der getränkten Elektrode in der spektrographischen Analyse*, angewandt auf die Analyse von Schmierölen. Die Methode besteht darin, daß erhitzte Kohleelektroden mit dem zu analysierenden Öl getränkt und vor dem Spektrographen abgefunkt werden. Die Verf. untersuchen die verschiedenen Faktoren, die das Analysenverfahren beeinflussen können, wie Tränkungsdauer der Elektroden, Viskosität des Öls, Genauigkeit der Übereinstimmung des Analysenguts mit den Standardproben zur Eichung des Verfahrens, elektrische Anregungsmethoden, Wahl der Analysenlinien usw. Sie kommen zu dem Schluß, daß das Verfahren zur Ölanalyse nicht angewandt werden darf bei gebrauchten Ölen, unbekannten Zusätzen und wenn sich Analysenproben und Standardsubstanzen zu stark voneinander unterscheiden[2].

*Eigentümlichkeiten der Lichtbogenanregung* ergeben sich aus Untersuchungen von E. L. Gunn[3] bei der *spektrographischen Bestimmung von metallischen Verunreinigungen in Krack-Katalysatoren*[4]. Die Analyse dieser Substanzen ist wegen der Gefahr der Vergiftung durch fremde metallische Bestandteile besonders wichtig. Der Verf. wendet ein Analysenverfahren an, bei dem die Analysenmaterialien pulverisiert und mit den entsprechenden Beimengungen wie Bezugselement, spektrochem. Puffer usw. vermischt werden. Das Pulver wird dann in die ringförmige Bohrung der unteren Graphitelektrode eingepreßt, in deren Mitte ein Graphitstäbchen von 1,7 mm Durchmesser ausgespart ist. Bei Verwendung einer Anregung mit Gleichstrombogen von 300 Volt, 8 Amp. ergibt sich nun die Beobachtung, daß bei gleicher Belichtungsdauer sich die Intensitätsverhältnisse der Linien fast aller betrachteten Elemente zu denen des Bezugselementes mit zunehmendem zeitlichem Abstand vom Beginn der Zündung deutlich verändern. Für die Untersuchung wird die Platte des Spektrographen systematisch verschoben. Dieser Effekt, der in dem Herausdampfen der Bestandteile begründet sein dürfte, ändert sich mit der Natur der Trägermaterialien, d. h. also den untersuchten Katalysatoren, deren basische Zusammensetzung einen wichtigen Einfluß ausübt. Eine spektrochemische Analyse liefert also unterschiedliche Ergebnisse, je nachdem, ob die Belichtung sofort nach der Zündung des Lichtbogens oder erst nach längerer Brenndauer erfolgt. Auch vollständiges Verdampfen des Analysenmaterials bringt keine Abhilfe, weil dann der Untergrund unzulässig verstärkt wird.

Die *spektroskopische Bestimmung von Vanadium in Heizöl-Rückständen* beschreiben J. W. Anderson und H. K. Hughes[5]. Das Material wird verascht, die Asche mit Graphitpulver versetzt und in die Bohrung einer Graphitelektrode ein-

[1] Analyt. Chemistry **23** 1348 (1951) Div. of Refin., Amer. Petroleum Inst.

[2] Nach Angabe der Autoren ist das vorstehende Verfahren durch die Arbeitsweisen von A. G. Gassmann und W. R. O'Neill [Analyt. Chemistry **21**, 417 (1949), vgl. diese Z. **132**, 118 (1951).] sowie J. P. Pagliasotti und F. W. Porsche [Analyt. Chemistry **23**, 198, 1820 (1951); vgl. diese Z. **136**, 351 (1952): **137**, 361 (1952)] zum Teil überholt.

[3] Analyt. Chemistry **23**, 1354 (1951). Humble Oil a. Refining Co., Baytown, Tex.

[4] Vgl. E. L. Gunn, Analyt. Chemistry **21**, 599 (1949): vgl. diese Z. **132**, 115 (1951).

[5] Analyt. Chemistry **23**, 1358 (1951).

gepreßt. Die Anregung erfolgt im Gleichstrombogen bei 7 Amp. Als Bezugselement dient Titan, welches Analysenmaterial und Standardproben zugesetzt wird. Die Auswertung erfolgt an Hand der V-Linie 2977,5 und der Ti-Linie 2956,1. Wegen der der Ti-Linie unmittelbar benachbarten Vanadium-Linien 2955,8 und 2955,6, die bei hohen V-Gehalten herauskommen, darf nur mit engem Spalt gearbeitet werden. Bei Spektrographen mit kleinerer Dispersion müssen andere Linienpaare verwendet werden. Die Genauigkeit des Verfahrens wird an Hand von 39 Analysen zu 4 bis 9% angegeben.

J. Hansen, P. Skiba und C. R. Hodgkins[1] beschreiben die *Bestimmung von Eisen in gebrauchten Schmierölen durch spektrochemische Analyse.* Auch bei dieser Untersuchung verwenden die Verf. Graphitelektroden, in deren Stirnfläche eine Bohrung angebracht wird. In der Mitte der Bohrung bleibt eine konisch zulaufende Spitze stehen, gegen welche die Entladung brennt. Dem Analysenmaterial wird eine bestimmte Menge Kobalt (als Naphthenat) als Bezugselement zugesetzt. Dann werden 10 Tropfen dieser Mischung in der unteren ausgebohrten Elektrode vor dem Spektrographen im Wechselstrombogen verdampft. Beim Vergleich der chemischen mit den spektralanalytischen Resultaten ergaben sich bis auf wenige Ausreißer Abweichungen von etwa 4%.

*Für die spektrographische Analyse von neuem und gebrauchtem Schmieröl* bedienen sich C. M. Gambrill, A. G. Gassmann und W. R. O'Neill[2] einer kondensierten Funkenentladung der ARL-Multisource. Als Elektroden verwenden sie poröse Graphitelektroden, die mit dem Analysengut gefüllt werden, welches dann langsam in die Funkenstrecke durchsickert. In einer anderen Anordnung bedienen sie sich des bekannten Verfahrens[3], bei dem ein rotierendes Graphitscheibchen unten in die Flüssigkeit eintaucht und so immer wieder frisch benetzt wird, während gegen die obere Seite der Funke überschlägt. Die quantitative Bestimmung von Ba, Ca, P, Zn nach dem ersten Verfahren und von Pb und Fe nach dem zweiten erfolgt über Standardproben. Bei der Auswertung der Spektren wird die Intensität der Linien statt auf die eines Bezugselements auf den Untergrund neben der Linie bezogen. Der erfaßbare Konzentrationsbereich liegt bei 0,02 bis 0,20 für Ca, P, Zn und 0,025—0,30 für Ba. J. van Calker.

*Über die spektrographische Bestimmung von Schmierölzusätzen* berichten J. P. Pagliassotti und F. W. Porsche[4] in Fortführung ihrer früheren Versuche[5] über die spektrographische Bestimmung von Phosphor in Schmierölen. Unter Beibehaltung der früheren Technik gelang es, durch Anwendung von Nickel als Bezugselement und Magnesium als Puffersubstanz in den Schmierölen vorhandene Zusätze von Barium, Calcium und Zink außer dem Phosphor genau zu erfassen. Die einzelnen Elemente beeinträchtigen sich in ihrer Bestimmung gegenseitig nicht, die geographische Herkunft und die Viscosität des untersuchten Öles haben ebenfalls keinen Einfluß auf die Untersuchungsergebnisse.

Zur Eichung der Methode wurden aus Ölen verschiedener Herkunft und bekannten Schmierölzusatzstoffen zahlreiche Gemische zusammengestellt, denen außerdem das Bezugselement sowie die Puffersubstanz zugefügt wurden. Die Puffer- und Bezugslösung, eine zwischen 260 und 370° C siedende Petroleumfraktion, enthielt 1% Nickel, 0,75% Magnesium und 25% Methyläthylketon. Das

[1] Analyt. Chemistry **23**, 1362 (1951). Standard Oil Development Co., Linden, N. J.

[2] Analyt. Chemistry **23**, 1365 (1951). Ethyl Corp., Detroit, Mich.

[3] Vgl. diese Z. **136**, 351 (1952).

[4] Analyt. Chemistry **23**, 1820 (1951). Standard Oil Co. (Indiana). Whiting, Ind.

[5] Pagliassotti, J. P. und F. W. Porsche. Analyt. Chemistry **23**, 198 (1951); vgl. diese Z. **136**, 351 (1952).

Nickelsalz wurde in Form einer organischen öllöslichen Nickelverbindung (Nuodex), das Magnesiumoxyd ebenfalls in Form eines organischen Salzes zugegeben.

Zur Analyse selbst wurden 15 g des Schmieröls (oder 2 g des Schmierölzusatzes) sorgfältig mit 5 ml der Bezugslösung gemischt und dann wie früher[1] angegeben weiter behandelt.

Als Aufnahmematerial fand Eastman Spectrum Analysis Film Nr. 1, der mit Hilfe eines Eisenspektrums kalibriert wurde, Verwendung. Für die Bestimmung von Barium diente eine bei 2335 AE aufgenommene, für die Bestimmung der übrigen Elemente eine bei 3000 AE ermittelte Schwärzungskurve. Zur Messung kamen die Linienpaare P 2535,7/Ni 2545,9 (0,01—0,02% P); P 2535,7 (red.)/Ni 2545,9 (0,9—2,5% P); Ba 2335,3/Ni 2324,6 (0,01—0,08% Ba); Ca 3158,9/Ni 2545,9 (0,01—0,07% Ca); Zn 3345,9/Ni 3114,1 (0,02—0,10% Zn) zur Anwendung.

Nach dem mitgeteilten Versuchsmaterial streuen die Ergebnisse von Parallelbestimmungen im allgemeinen weniger als 4%, die Genauigkeit liegt auch in dieser Größenordnung. Die Methode leistet also mindestens das gleiche wie die langwierige chemische Untersuchung. Die Methode soll auch auf die Bestimmung anderer Elemente, zunächst auf Eisen, Blei und Kupfer ausgedehnt werden. W. Schuhknecht.

Leon W. Gamble und Curtis E. Kling[2] entwickelten eine spektrochemische Methode für die *Untersuchung von Petroleumaschen*. Sie verfahren etwa folgendermaßen: Eine abgewogene Menge der trockenen, fein gepulverten Aschenprobe wird in einem Achatmörser mit der 9fachen Menge Lithiumcarbonat gründlich gemischt. Mit der Mischung wird die 0,9 mm weite und 1,5 mm tiefe Bohrung einer reinen Graphitelektrode von 3 mm Durchmesser gefüllt. Dieser mit Probe beschickten Elektrode steht in 3 mm Abstand eine zweite Graphitelektrode gleichen Durchmessers mit ebener Endfläche gegenüber. Zur Anregung dient ein 10 Ampere-Gleichstrombogen; in den Aufnahmen wird das Intensitätsverhältnis wichtiger Nachweislinien der gesuchten Elemente zu Linien des als Puffersubstanz und innerer Standard zugefügten Lithiums gemessen und mit Hilfe von Eichkurven ausgewertet.

Die von den Verfassern verwendete spektrographische Einrichtung bestand aus dem 1,5 m-Spektrographen, der Multisource, sowie dem Comparator-Densitometer der Applied Research Laboratories. Zur Erzeugung des Lichtbogens diente die Multisource, bei einer Einstellung der Kapazität auf 60 $\mu$F, der Selbstinduktion auf 400 $\mu$H und mit einer Kondensatorspannung von 320 Volt. Als Spaltbreite des Spektrographen, der eine Dispersion von 7 AE/mm besitzt, wurden 40 $\mu$ gewählt; die Belichtungszeit betrug bei Schwächung des vom Lichtbogen emittierten Lichtes auf 10 bzw. 40% und Verwendung von Eastman SA 1-Film ungefähr 30 sec. Die zur Analyse benutzten Linienpaare sowie die überdeckten Konzentrationsbereiche sind nachstehend wiedergegeben:

Al 2568,0/Li 2562,5 (3—17% Al); Al 2575,1/Li 2562,5 (3—17% Al); Si 2516,1/Li 2741,3 (2—73% Si); Mn 2576,1/Li 2741,3 (2—9% Mn); Mg 2779,8 Li 2741,3 (2—14% Mg); Fe 2936,9/Li 2741,3 (2—37% Fe); V 3183,4/Li 2741,3 (0,1—2,5% V); V 3056,3/Li 2741,3 (1,5—9% V); V 2923,6/Li 2741,3 (4,5—27% V); Ni 3050,8/Li 2741,3 (0,1—3,1% Ni); Ni 3101,9/Li 2741,3 (1,5—8% Ni); Ni 2992,6/Li 2741,3 (4,9—20% Ni); Ca 3179,3/Li 2741,3 (2—16% Ca); Na 3302,3/Li 2741,3 (1—32% Na); Na 3303/Li 2741,3 (1—32% Na).

Die Arbeit, welche die Ergebnisse spektrochemischer und chemischer Untersuchungen von Petroleumaschen gegenüberstellt und Angaben über die Reprodu-

[1] Pagliassotti, J. P., und F. W. Porsche, Analyt. Chemistry **23**, 198 (1951); vgl. diese Z. **136**, 351 (1952).

[2] Spectrochim. Acta (Lond.) **4**, 439 (1951). Esso Standard Oil Comp., Baton Rouge, Louisiana.

zierbarkeit der Werte enthält, zeigt, daß sich zumindest bei mäßigen Anforderungen an die Analysengenauigkeit vollständige spektrochemische Untersuchungen von Aschen durchführen lassen. W. SCHUHKNECHT.

*Die spektrographische Analyse von Pflanzenaschen* im Kohlebogen wird von V. C. FARMER[1] beschrieben. Um chemische Vorbehandlung wegen der Gefahr von Verunreinigungen durch Kupfer vermeiden zu können, wird das hochempfindliche Glimmschichtverfahren verwendet. Das gut getrocknete Pflanzenmaterial wird bei 450° C verascht. 15 mg Asche werden dann mit 15 mg $K_2SO_4$ als spektrochemischem Puffer versetzt und schließlich wird eine Mischung mit 30 mg Kohlepulver, dem 250 Teile je Million Ag und 150 Teile je Million Cr als Bezugselemente zugesetzt waren, hergestellt. Das Verdampfen im Gleichstrombogen erfolgt in der üblichen Weise in einer als Kathode geschalteten ausgehöhlten Kohleelektrode. Bei dem Verfahren, in dem besonders auf die Vermeidung von Verunreinigungen geachtet wird, werden synthetisierte Standardproben verwendet, auch eine Arbeitsvorschrift zur Herstellung von Sr- und Ba-freiem $CaCO_3$ wird mitgeteilt.

J. VAN CALKER.

Über eine *auf biologisches Material anwendbare spektrographische Methode zur Mikrobestimmung sämtlicher Alkalimetalle* berichten G. BERTRAND und D. BERTRAND[2]. 1 g pflanzliche oder 2 g tierische Trockensubstanz werden in zwei Stufen bei höchstens schwacher Rotglut in einem Platintiegel verbrannt. Die Asche wird mit konz. Salzsäure zur Abscheidung der Kieselsäure abgedampft, in Wasser aufgenommen, mit konz. Ammoniak und Ammoniumphosphat zur Ausfällung der Erdalkalien versetzt und das Filtrat samt Waschwasser zur Vertreibung des überschüssigen Ammoniaks eingedampft. Nach dem Wiederaufnehmen in Wasser und Ansäuern mit einigen Tropfen n Salzsäure fällt man etwa vorhandenes Sulfat und den Phosphatrest mit gesättigter Bleichloridlösung und nach dem Zentrifugieren den Bleiüberschuß mit Schwefelwasserstoff. Das Filtrat dampft man ein und vertreibt Ammoniumchlorid durch Erhitzen in einem Platintiegel unterhalb Rotglut. Zurück bleiben die Chloride der Alkalimetalle, die gewogen und im Kohlelichtbogen der Spektrographie unterworfen werden. Gemessen wird die Intensität der Linien folgender Wellenlängen: Kalium 5859,7 Å, Natrium 4669 bzw. 4979 Å, Lithium 6707,9 Å, Rubidium 4201,8 Å, Cäsium 4555,5 Å. Aufnahmefilm: Kodak Panchropanatomic X. Die selteneren Alkalimetalle lassen sich bestimmen bis herab zu 0,01 $\mu$g Li, 0,2 $\mu$g Rb (rel. Fehler mehrere %), 0,2 $\mu$g Cs (rel. Fehler 10–20%). Zur Auswertung dient eine Reihe im Original wiedergegebener Eichkurven. Das Mengenverhältnis von Kalium zu Natrium beeinflußt die Bestimmung der selteneren Alkalimetalle erheblich und wird in besonderen Diagrammen berücksichtigt.

F. NEUMANN.

**Flammenphotometrie.** In einem zusammenfassenden Bericht *aus der Praxis der Flammenphotometrie* geht E. KNICKMANN[3] auf die Bedeutung guter selektiver optischer Filter ein. In Verbindung mit geeigneten Photozellen bzw. Photoelementen ist jetzt die einwandfreie quantitative Bestimmung von K, Na und Ca möglich, ohne daß diese Elemente sich gegenseitig bei der flammenphotometrischen Analyse stören. J. VAN CALKER.

J. FISCHER und H. ZETTLER[4] besprechen die Stellung der *Flammenphotometrie* in der Spektralanalyse und betonen ihre Vorteile vor den kostspieligeren und

[1] Spectrochim. Acta (Lond.) **4**, 224 (1950). Macaulay Inst. for Soil Res., Aberdeen.

[2] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien (**36/37**, 1004 (1951). Inst. Pasteur, Paris.

[3] Z. Pflanzenernähr. **54**, 117 (1951). Lehr- u. Forsch.-Anst. Geisenheim.

[4] Chem.-Ing.-Techn. **24**, 146 (1952). Metallgesellschaft Frankfurt u. Inst. für Anorg. Ch., Universität Frankfurt.

langwierigeren spektrochemischen Verfahren. Sie beschreiben den Aufbau und die Handhabung des Flammenphotometers nach Riehm-Lange und gehen anschließend kurz auf die historische Entwicklung der Flammenphotometrie ein. Eingehend erörtert werden die Vorteile, welche der Flammenphotometrie durch Schaffung der Interferenzfilter erwuchsen sowie meßtechnische Fragen wie die Durchlässigkeit der für Kalium-, Lithium-, Natrium- und Calciumbestimmungen verwendeten Filter, die Charakteristik der Photoelemente und ihr Einfluß auf den Verlauf der Eichkurven. Die Arbeit enthält ferner Angaben über die Empfindlichkeit des flammenphotometrischen Nachweises verschiedener Elemente, über Reproduzierbarkeit und Richtigkeit der flammenphotometrisch bestimmten Werte sowie über die Beeinflussung der Flammenphotometrie durch Anionen sowie Fremdelemente. Die Verfasser kommen zu dem Schluß, daß man bei Anpassung der Eichlösungen an die Zusammensetzung der Lösungen der zu untersuchenden Proben stets richtige, ausreichend genaue Ergebnisse erzielen kann. Als Belegmaterial werden die flammenphotometrisch bestimmten Lithiumgehalte von lithiumhaltigen Legierungen sowie von Amblygonit (fluorhaltigem Lithium-Aluminium-Phosphat) mitgeteilt.

L. Leyton[1] behandelt den Aufbau eines mit einfachen Hilfsmitteln zusammengestellten *Flammenphotometers*. Nach einer ausführlichen Beschreibung des Zerstäubers und Brenners, der Manometer sowie der Filter und Photozellen, bei denen es sich durchweg um einfache, bereits bekannte Einzelteile handelt, schildert der Verfasser den Aufbau seines Flammenphotometers und gibt eine Einführung in die flammenphotometrische Meßtechnik. Die von Leyton mitgeteilten Beleganalysen, welche die Bestimmung von Kalium, Natrium und Calcium in Pflanzenaschen, in Blut, Plasma, Urin sowie Gewebe betreffen, zeigen, wie wertvoll selbst einfache Flammenphotometer bei zahlreichen analytischen Untersuchungen sind.

H. J. Hübener[2] gibt einen Überblick über die *Entwicklung der flammenphotometrischen Methoden und Geräte*. Er unterscheidet zwischen dem „direkten" Verfahren von W. Schuhknecht und dem „indirekten" Verfahren von Berry und Mitarbeitern und bespricht Vor- und Nachteile derselben. Anschließend werden technische Einzelheiten verschiedener Flammenphotometer sowie die Anwendung der Flammenphotometrie bei biologischen und medizinisch-chemischen Untersuchungen behandelt. Die Arbeit ist eine für den Kreis der Ärzte und Physiologen bestimmte, kurzgefaßte Darstellung des derzeitigen Standes der Flammenphotometrie. W. Schuhknecht.

*Eine quantitative Natriumbestimmung mit der Flamme* behandelt C. C. Kirlinger[3]. Er beschreibt eine einfache Vorrichtung an einem Bunsenspektroskop mit 2 Polarisationsfiltern, durch die die Flammenhelligkeit unmittelbar photometriert werden kann. Als Lösungsträger dienen Filterpapierstreifen, aus denen die Analysenflüssigkeit in die Flammen hinausdampft und diese gelb färbt. Die Eichung liefert eine lineare Eichkurve, an Hand deren die Bestimmung ausgeführt werden kann.

Bei einer Untersuchung über die *Flammenspektrophotometrie zur Bestimmung von Natrium, Kalium und Lithium in Glas* lösen E. J. Broderick und Ph. G. Zack[4] das Analysenmaterial zunächst chemisch und untersuchen die Lösung dann in

[1] Analyst (Lond.) **76**, 723 (1951); Biochemic. J. **50** (Proc.) XL (1952). Univ. Oxford.

[2] Röntgen- u. Laborat.-Prax. **5**, 181 (1952).

[3] J. Chem. Educat. **28**, 641 (1951). Lycoming Coll., Williamsport, Penn.

[4] Analyt. Chemistry **23**, 1455 (1951). General Electric Co., Pittsfield, Mass.

einem Beckman DU-Spektrophotometer mit gekuppeltem Flammenphotometer. Vorher wird das Verfahren mit Hilfe synthetisierter Standardlösungen, die zur Eichung dienen, überprüft. Die Untersuchungen erstrecken sich auf die Eigenschaften der Flamme und die schon häufig beschriebenen Wechselwirkungen zwischen den Analysenbestandteilen. Die Verf. heben die Zeitersparnis bei ihrem Verfahren gegenüber chemischen Methoden hervor. Der Fehler liegt zwischen 2 und 7,5% und entspricht dem der gravimetrischen Verfahren. J. van Calker.

S. B. Knight, W. C. Mathis und J. R. Graham[1] berichten über Versuche zur *flammenphotometrischen Bestimmung von Natrium, Kalium und Calcium in Natronfeldspat, einem Natronkalkglas, einem natriumhaltigen Kalkstein sowie einem Opalglas.* Die Messungen erfolgten nach Aufschluß der Proben 1. durch direkte Ablesung der von der Flamme emittierten Intensität der Nachweislinien von Na, K und Ca, 2. durch Bestimmung des Verhältnisses der Intensität dieser Nachweislinien zur Intensität der Lithiumlinie nach Zugabe einer bestimmten Lithiummenge (Internal-Standard-Methode), 3. durch direkte Ablesung nach vorheriger Einstellung des Instrumentennullpunkts mit Hilfe einer Vergleichslösung, welche in ihrer Zusammensetzung der Probelösung entsprach, jedoch frei von dem zu bestimmenden Element war, und 4. durch Anwendung der Internal-Standard-Methode in Verbindung mit Vergleichslösungen, welche den Probelösungen entsprachen.

Die Proben wurden durch Erhitzen in Platinschälchen mit 70%iger Perchlorsäure und 47%iger Flußsäure aufgeschlossen und nach Vertreiben der Flußsäure in einen 100 ml-Maßkolben übergeführt. Nach dem Auffüllen wurden sie erstmalig untersucht und dann soweit verdünnt, daß die Kalium- und Natriumkonzentration ca. 15 mg/l, die Calciumkonzentration ungefähr 30 mg/l betrug. Die Untersuchungen ergaben Meßwerte, die bis zu 17% vom Sollwert abwichen. Besonders ungünstig waren die Resultate bei Messungen nach 1. und 2., am besten waren sie bei Anwendung des Verfahrens 4. Die Verfasser verweisen bei Diskussion ihrer Versuchsergebnisse auf verschiedene Widersprüche zwischen der von ihnen festgestellten gegenseitigen Beeinflussung der einzelnen Ionen und den Angaben anderer Autoren. Beispielsweise wurde von anderer Seite behauptet, daß die Anwesenheit von Natrium bei Kaliumbestimmungen die Meßwerte erniedrigt, während sie selbst eine Erhöhung beobachteten[2]. Die Arbeit ist einer der in letzter Zeit häufigen Versuche, die gegenseitige Beeinflussung verschiedener Ionen bei flammenphotometrischen Messungen zu klären bzw. zu eliminieren; ihre Ergebnisse sind leider nur für die untersuchten Einzelfälle von Bedeutung. W. Schuhknecht.

L. Domange und S. Longuevalle[3] berichten nach einer kurzen Einführung in die flammenphotometrische Methodik über die *Anwendung des Flammenphotometers zur Kontrolle pharmazeutisch wichtiger Natrium- und Kaliumverbindungen.* Zur Verringerung einer Beeinflussung der Messungen durch die in Arzneimitteln meist vorhandenen Begleitstoffe arbeiten die Verfasser im Konzentrationsbereich von 0 bis 10 mg Kalium bzw. Natrium im Liter. Bei so starker Verdünnung ließen sich

---

[1] Analyt. Chemistry **23**, 1704 (1951). Univ. von North Carolina, Chapel Hill, N.C.

[2] Nach den Erfahrungen des Referenten sind diese auf den ersten Blick widerspruchsvollen Angaben darauf zurückzuführen, daß Natrium bei kleiner Kaliumkonzentration die Meßwerte *erhöht*, bei höherer Kaliumkonzentration hingegen die Meßwerte *erniedrigt*. Die Verfasser haben bei geringen Kaliumkonzentrationen gearbeitet, mußten daher eine Erhöhung der Kaliumwerte bei Anwesenheit von Natrium beobachten.

[3] Ann. pharmac. franç. **9**, 647 (1951). Labor. national de Contrôle des Médicaments, Paris.

sehr unterschiedliche Alkalisalze wie *Benzoate. Borate. Gentisate Glycerophosphate. Salicylate, Aminosalicylate. Tartrate Ferrocyanide* und *Permanganate*. ferner *Jodkalisyrup, Thiokol-Syrup* und *Salze der Ascorbinsäure* unter Anwendung der mit reinen Alkalisalzen ermittelten Eichkurven mit ausreichender Genauigkeit analysieren; auch Zucker und Glycerin störten unter diesen Versuchsbedingungen nicht.
W. Schuhknecht.

*Die flammenphotometrische Bestimmung von Na, K und Ca im Blutserum*, über deren richtige Ausführung mit einer einfachen Apparatur A. von Oer und H. J. Höfert[1] berichten, unterliegt dadurch gewissen Fehlerquellen, daß alle optischen Filter außer der gewünschten Wellenlänge noch Licht benachbarter Wellenlängen durchlassen. Dadurch entsteht eine gewisse gegenseitige Beeinflussung der Analysenpartner, die im einzelnen untersucht wird. Werden alle Fehlerquellen richtig berücksichtigt, so ergibt sich ein Eichverfahren mit zwei Standardlösungen, auf dem ein einwandfrei arbeitender Analysengang aufgebaut werden kann. Die Verf. schließen ihre Arbeit mit der Wiedergabe einer Arbeitsvorschrift für die Einzelbestimmung von Na, K und Ca im Blutserum. Die Genauigkeit wird zu etwa 2% angegeben.
J. van Calker.

Über eine *Verbesserung ihrer flammenphotometrischen Methode* zur Bestimmung von Kalium und Natrium in Blutserum[2] berichten C. T. J. Alkemade, J. Smit und J. C. M. Verschure[3]. Gegenüber der früheren Verwendung von Acetylen als Brennstoff (Flammentemperatur 2450° C) empfehlen die Verfasser jetzt eine Luft-Propanflamme (mit nur 2200° C) zur Anregung des Leuchtens. Der Brennerkopf kann nach Belieben für Acetylen oder Propan verwendbar gemacht werden. Desgleichen wurde die Zerstäubung verbessert. In der Meßapparatur wurde die ehemalige Anordnung durch ein Multiplikator-Wechselstromgalvanometer ersetzt. Durch die geringere Ionisation in der Flamme kann der Einfluß des anwesenden Natriums auf die K-Emmission vernachlässigt werden und die Genauigkeit der Bestimmung gewinnt.
W. Gottwald.

**Röntgen-Photoelektronen-Spektrometer für die chemische Analyse.** Fallen Röntgenstrahlen auf die Oberfläche eines festen Stoffes, so entstehen neben sekundären Röntgenstrahlen (Fluorescenzstrahlen) auch Photoelektronen. Beide Strahlen ergeben Spektren, welche für das bestrahlte Material charakteristisch sind, sie können also zu seiner qualitativen und quantitativen Analyse herangezogen werden. R. G. Steinhardt jr. und Earl J. Serfass[4] beschreiben ein zur Differenzierung der Photoelektronen dienendes Spektrometer. Das Instrument besteht aus drei Einheiten: 1. einer starken Röntgenröhre, 2. einer Einrichtung zur Trennung der Photoelektronen nach ihrer Energie und 3. einem Meßgerät für die Elektronen. Die Verfasser filtern die von einer starken, mit festgelegter Spannung und Stromstärke betriebenen Röntgenröhre gelieferte Strahlung mittels eines Zirkonoxydfilters und lassen sie dann in die hoch evakuierte Selektorröhre, ein halbkreisförmiges Kupferrohr von 2,5 cm lichter Weite, in dem sich die Probe befindet, eintreten. Je nach der Stärke des Magnetfeldes, in dem sich das Selektorrohr befindet, erreichen mehr oder weniger Photoelektronen den am Ende des Selektors angebrachten Geiger-Müller-Zähler, d. h. man kann das „Photoelektronen-

[1] Arch. exper. Path. u. Pharmakol. **214**, 109 (1951).

[2] Smit, J., C. T. J. Alkemade und J. C. M. Verschure, Chem. Weekbl. **47**, 23 (1951); Biochem. et Biophys. Acta **6**, 508 (1951); **8**, 562 (1952); vgl. diese Z. **136**, 353 (1952).

[3] Chem. Weekbl. 48, 342 (1952) [Holländisch], Rijks-Univ., Utrecht.

[4] Analyt. Chemistry **23**, 1585 (1951). Lehigh Univ., Bethlehem, Pa.

spektrum" durch Variation der Feldstärke ähnlich wie ein Massenspektrum abtasten und aufzeichnen.

Die Verfasser zeigen Schaubilder der Röntgen-Photoelektronen-Spektren verschiedener Elemente. Auf Grund ihrer Ergebnisse und Erfahrungen vertreten sie die Auffassung, daß die Röntgen-Photoelektronen-Spektrometer bei weiterer Verbesserung wertvolle Arbeitsgeräte des Analytikers werden können.

W. Schuhknecht.

**Die Bestimmung von Tetraäthylblei in Gasolin durch Röntgenstrahl-Absorption,** die S. W. Levine und A. H. Okamoto[1] bearbeiten, wird gestört durch Verunreinigungen des Analysenmaterials mit Schwefel und Halogen. Die Absorption des Schwefels im Gasolin, der in gesondertem Verfahren relativ leicht betriebsmäßig bestimmt werden kann, wurde im Einzelnen durchgemessen und muß bei dem Verfahren eingeeicht werden. Die Bestandteile, die in Halogenverbindungen vorliegen, stehen im allgemeinen in einem festen Konzentrationsverhältnis zum Bleitetraäthyl und werden daher mitgemessen. Die Apparatur besteht außer der Röhre aus einem Röntgenstrahlspektrometer und einem Geiger-Zähler als Empfänger. Die Probe wird in 15 cm lange Gefäße aus Borsilicatglas gebracht. Die Messung erfolgt durch Vergleich der Absorption mit der von Standardproben, die aus Polystyren für verschiedene effektive Absorption in Form von Stäben hergestellt wurden[2].

J. van Calker.

**Die chemische Analyse durch Hochfrequenzmethoden**[3] ist seit 1946 in vornehmlich 2 Richtungen entwickelt worden: Die Änderung der Konzentration (und der Natur) eines Elektrolyten, der sich in der Induktionsspule oder im Kondensator eines Hochfrequenzschwingkreises befindet, bewirkt eine Verstimmung des Schwingkreises, die entweder durch Beobachten der Änderung des Anoden- oder Gitterstromes oder durch Beobachten der Änderung der Frequenz verfolgt werden kann.

Über die theoretischen Zusammenhänge dieser Änderungen mit den Eigenschaften der Elektrolyte sind exakte Aussagen noch nicht möglich. Immerhin kann aus dem Schaltbild richtig abgelesen werden, daß a) bei Änderung des Ohmschen Widerstands einer Elektrolytlösung (— Ändern der Konzentration) ihre Energieabsorption im Schwingkreis ein Maximum durchläuft, was auch im Anodenstromkreis beobachtet wird, und daß b) die Frequenz durch die veränderte Impedanz der Elektrolytlösung geändert wird, wodurch für die Abhängigkeit der Frequenzänderung von der Elektrolytkonzentration S-förmige Kurven entstehen, die der Falkenhagenschen Gleichung für die Relaxationszeit von Elektrolytlösungen entsprechen sollen.

In Nichtleitern und deren Gemischen ist die Impedanz stets so viel größer als die Kapazität der Meßlösung, daß Änderungen der Frequenz so gut wie ausschließlich auf eine Änderung von dielektrischen Eigenschaften zurückgeführt werden können. Daraus folgt, daß zur Hochfrequenztitration erstellte Anordnungen in derartigen Fällen auch zur Ermittlung eines Wassergehalts oder allgemein der Zusammensetzung binärer und schließlich auch des Wassergehalts ternärer Mischungen verwendet werden können[4].

K. Cruse.

---

[1] Analyt. Chemistry **23**, 1293 (1951). The Atlantic Refin. Co., Philadelphia, Pa.

[2] Vgl. dazu S. W. Levine und A. H. Okamoto, Analyt. Chemistry **23**, 699 (1951); vgl. diese Z. **136**, 391 (1952). — Vgl. ferner diese Z. **135**, 152 (1952).

[3] Blaedel, W. J., T. S. Burkhalter, D. C. Flom, G. Hare und F. W. Jensen: Analyt. Chemistry **4**, 198 (1952). Digest of round-table discussion at 119. Meeting, Amer. Chem. Soc., Div. of Anal. Chem., Cleveland, Ohio.

[4] West, P. W., T. Robichaux und T. S. Burkhalter: Analyt. Chemistry **23**, 1625 (1951); vgl. diese Z. **136**, 443 (1952).

*Über die Verwendung eines Hochfrequenzoszillators* zur Ermittlung farbloser Adsorptionszonen in chromatographischen Trennsäulen haben P. H. Monaghan, P. B. Moseley, T. S. Burkhalter und O. A. Nance[1] berichtet. Schaltet man in der Meßanordnung für Hochfrequenztitrationen nach P. W. West, T. S. Burkhalter und L. Broussard[2] einen kleinen Meßkondensator, der die Trennsäule enthält, parallel zur Kapazität des Meßoszillators, so reicht die Meßempfindlichkeit dieser Anordnung aus, das Durchwandern von Adsorptionszonen in der Trennsäule zu verfolgen.

Der Zusatzkondensator besteht einfach aus der Trennsäule im Rohr von 9 mm Durchmesser und 125 mm Länge, dem außerhalb 2 halbkreisförmige Aluminium- oder Kupferfolien von 1 cm Länge angelegt sind. Der Verlauf der Adsorption bzw. der Elution läßt sich in dieser Anordnung (es wird bei 5 MHz gemessen) aus der Änderung der Zwischenfrequenz ablesen, die gegen einen Bezugsoszillator gemessen wird und die durch Vergleich mit einem passenden weiteren Frequenzgeber z. B. mittels Lissajous-Figuren im Oszillographen exakt ermittelt werden kann.

An *Fluorosil* als Adsorbens, das mit dem 3fachen Volum der Säule an Benzol gewaschen war, wurden 1 ml-Portionen 0,5 m Lösungen von *Anilin, Aceton, Phenol, Äthanol und Methanol* in Benzol aufgegeben und mit Benzol eluiert. Das Durchwandern der Adsorptionszonen macht sich in der Regel durch einen sehr deutlichen Anstieg der Zwischenfrequenz bemerkbar, die aber nicht in allen Fällen auf den Ausgangswert zurückgeht. Dadurch werden auch nach diesem Verfahren Angaben bestätigt, daß z. B. Aceton mit Benzol nur unvollständig eluiert wird.

Die beobachteten R-Werte stehen in guter Übereinstimmung mit solchen aus bekannten Verfahren (Anfärben oder chemische Bestimmungsverfahren).

Wird eine Mischung von Petroläther, Benzol und Äther (1:1:1) aufgebracht und mit 95%igen Äthanol entwickelt, so werden alle 3 Substanzen in der gleichen Reihenfolge durch den Alkohol verdrängt, was an den Frequenzänderungen sogar einigermaßen quantitativ abgelesen werden kann. K. Cruse.

**Ein neues Gerät zur Elektrolyse bei konstantem und kontrolliertem Elektrodenpodential** haben G. W. C. Milner und R. N. Whittem[3] beschrieben. Sie verwenden das Gerät zur *Analyse von Kupferlegierungen*. Für die elektrogravimetrische Analyse ist die automatische Innehaltung eines bestimmten Kathodenpotentials besonders wertvoll. Dies gilt umsomehr, als dann auch z. B. aus Proben von nur 1 g Kupferlegierung durch Elektrolyse bei —0,36 V (gemessen gegen die gesättigte Kalomelelektrode) Cu und Sb so gut abgetrennt werden können, daß anschließend z. B. Pb und Sn in derselben Lösung polarographisch bestimmbar sind. Wird die Lösung auch einer Elektrolyse bei —0,70 V unterworfen, so werden Cu, Sb, Pb und Sn abgeschieden und Ni und Zn können als Restmetalle z. B. polarographisch bestimmt werden.

Das ausführlich beschriebene Gerät mit einem Eingangswiderstand von 10 Megohm ermöglicht die Elektrolyse bei vorgegebenem Kathodenpotential zwischen +2 und −2 V mit einer Konstanz von ± 5 mV während mindestens einer Stunde. Änderungen des Kathodenpotentials werden dadurch innerhalb weniger Sekunden ausgeglichen, daß die aus der Änderung resultierende Verstimmung eines Kompensationskreises zur Betätigung eines Motors verwendet wird, der die Ausgangsspannung wieder auf den Sollwert einregelt.

Die *Kupfer-* und *Antimon*-Abscheidung bei 0,36 V erfolgt am besten in 0,5 m Salzsäure und unter Zusatz von Gelatine. Das abgeschiedene Kupfer kann

[1] Analyt. Chemistry **24**, 193 (1952). Lousiana State Univ., Baton Rouge, La.
[2] Analyt. Chemistry **22**, 469 (1950); vgl. diese Z., **133**, 200 (1951).
[3] Analyst. (London) **77**. 11 (1952). Bragg Lab., Sheffield 9.

durch eine zweite Elektrolyse nach J. J. LINGANE[1] in weinsaurer Lösung ($p_H$ = 4,5) von Antimon getrennt und bestimmt werden. Bei sehr kleinem Sb-Gehalt bestimmt man besser Sb chemisch und korrigiert den (Cu + Sb)-Wert entsprechend. Wird bei −0,70 V elektrolysiert, so scheiden sich auch Pb und Sn ab, die aus der Gewichtszunahme und auch durch Überführen des Zinns in $SnO_2$ bestimmt werden. In der Restlösung werden weitere Metalle in folgender Weise bestimmt:

Zur Analyse des *Eisens* wird ein aliquoter Teil der Lösung filtriert. 4 ml Filtrat werden mit 1 ml 50%iger Citronensäure versetzt. Die Lösung wird eben ammoniakalisch gemacht und bei einem Eisengehalt von weniger als 1,2% auf 50 ml, bei einem Eisengehalt bis zu 4,5% auf 100 ml verdünnt und mit 10 ml 19%iger Thioglykolsäurelösung versetzt. Der Eisengehalt wird aus der Extinktion der Lösung ermittelt.

Zur *Mangan*bestimmung werden 10 ml der filtrierten Restlösung mit 5 ml verdünnter Schwefelsäure (1:1) abgeraucht und nach Zusatz weniger ml konz. Salpetersäure und von 20 ml Wasser einige Zeit leicht erwärmt. Dann werden 4 ml Kaliumperjodatlösung zugefügt, die aus 20 g Kaliumperjodat, 560 ml verdünnter Schwefelsäure (1:3) und 240 ml Phosphorsäure (D1,75) im Liter besteht. Es wird 5 bis 10 min erwärmt und die Extinktion mit der einer Blindprobe verglichen.

Auch *Nickel* wird absorptionsspektrometrisch bestimmt: 4 ml der mit 1 ml verdünnter Schwefelsäure (1:1) abgerauchten Restlösung werden mit wenigen ml konz. Salpetersäure erwärmt, mit 10 ml Wasser verdünnt und dann mit 5 ml 50%iger Ammoniumcitratlösung, 5 ml 0,1 n Jodlösung und 20 ml 0,1%iger Dimethylglyoximlösung (in 50%igem Ammoniak) versetzt. Nach Verdünnen auf 50 ml wird die Extinktion gemessen und wieder mit einer Blindprobe verglichen.

*Aluminium* wird nach G. W. C. MILNER und J. TOWNEND[2] mit 8-Oxychinolin bestimmt. *Zink* erhält man schließlich als Differenzbetrag, sofern nicht die polarographische Bestimmung nach J. J. LINGANE[3] vorgezogen wird. K. CRUSE.

**Eine verbesserte Elektrolyse-Apparatur zum Anschluß an das Wechselstromnetz** beschreiben C. VAN DE STOLPE und W. VAN TONGEREN[4]. Die käuflichen, mit einfachen Gleichrichtern ausgestatteten Apparate liefern häufig einen pulsierenden Gleichstrom, der zwischen 0 und $V \cdot \sqrt{2}$ ($V$ = effektive Werkspannung) pulsiert. Dementsprechend ändert sich auch die Stromstärke während der Elektrolyse. Die Meßgeräte können den raschen Änderungen nicht folgen und zeigen daher Mittelwerte an. Die wirklichen Werte der Spannung und Stromstärke sind zeitweise um 50—200% höher als die Mittelwerte. Dadurch können Metallniederschläge von ungünstiger Beschaffenheit und bei Trennungen unreine Niederschläge entstehen. Das von den Verfassern entwickelte Gleichrichteraggregat, das eingehend beschrieben und durch eine Schaltskizze erläutert wird, gestattet die einwandfreie Durchführung von Elektrolysen. A. KURTENACKER.

**Einen Elektrographen zur Anwendung in der qualitativen Analyse mittels Elektrolyse** entwickelten F. BERMEJO-MARTINEZ und J. ALONSO-GIL[5]. Aufbau und Handhabung des Apparates werden an Hand mehrerer Abbildungen erläutert.
E. BAERTICH.

[1] Ind. Engng. Chem. anal. Edit. **17**, 640 (1945).
[2] Analyst **76**, 424 (1951); vgl. diese Z. **136**, 446 (1952).
[3] Ind. Engng. Chem. anal. Edit. **18**, 429 (1946).
[4] Chem. Weekbl., (Amsterd.) **1952**, 24.
[5] Inform. quim. Anal. **83**, 95 (1951). Fac. de Ciencas, Santiago de Compostella.

**Coulometrische Titrationen.** Ausgehend von der Tatsache, daß coulometrische Titrationen mit amperometrischer Anzeige des Äquivalenzpunktes oft nur bei Anwendung von Stromstärken unter 10 mA ausgeführt werden können und daher sehr zeitraubend sind (für 1 – 5 mVal benötigt man dann etwa 1 Std) haben D. D. DeFord, J. N. Pitts und C. J. Johns[1] eine Methode ausgearbeitet, die bei einem Stromfluß bis zu 250 mA verwendbar ist und bei Beobachtung des Farbumschlags von Indicatoren acidimetrisch und jodometrisch mit einer Genauigkeit von $\pm 0{,}3\%$ zu titrieren gestattet. Entsprechend früheren Angaben [2] werden Wasserstoff- und Hydroxylionen zur Vermeidung elektrochemischer Nebenreaktionen außerhalb des Titrationsgefäßes entwickelt. Die Elektroden sind hierzu derart in eine Abzweigung eines T-Stückes eingebaut, daß bei regelbarem Zufluß von z. B. 1,0 m Natriumsulfatlösung ($p_H = 7$) entwickelte Wasserstoff- bzw. Hydroxyl-Ionen das T-Stück durch getrennte Schenkel verlassen. Die Schenkel sind 1 mm weit, so daß nur geringste Volumfehler auftreten.

Zur Elektrolyse hat sich die Anwendung hoher Spannung; die man über entsprechende Widerstände abfallen läßt, besser bewährt als Niederspannung. Die Stromstärke wird aus dem Spannungsabfall an einem konstanten Widerstand ermittelt. K. Cruse.

*Eine empfindliche Endpunktsbestimmung für coulometrische Titrationen* geben W. D. Cooke, C. N. Reilley und N. H. Furman[3] an. Bei der coulometrischen Titration werden die nötigen Reaktionsäquivalente nicht in Gestalt einer Maßlösung zur Probelösung gefügt, sondern in dieser durch den Generatorstromkreis elektrolytisch erzeugt. Die Zeit des Generatorstromflusses bis zum Reaktionsendpunkt, die den gelieferten Äquivalenten proportional ist, wird gemessen. Der Endpunkt kann bei makrochemischen Bestimmungen wie in der gewöhnlichen Titrimetrie durch den Farbumschlag eines Indicators erkannt werden oder durch physikalische Kriterien gegeben sein. Hochempfindlich und daher bei Mikrobestimmungen anwendbar ist die amperometrische Indication, die einen stromliefernden Vorgang zur Voraussetzung hat. Der Indicatorstromkreis fließt unabhängig vom Generatorstromkreis zwischen der auf ein gewisses Potential aufgeladenen Platinindicatorelektrode und der Bezugselektrode. Die Aufladung wird so gewählt, daß im Äquivalenzpunkt der Diffusionsstrom 0 oder fast 0 beträgt. Die Methode ist vergleichbar mit der des entgegengeschalteten Umschlagpotentials nach E. Müller[4], bei der der Strom im Endpunkt durch 0 geht.

Als Beispiel führen die Verfasser die Mikrobestimmung von $Fe^{II}$ mit elektrolytisch erzeugtem Cer(IV)-sulfat an. Die verwendete Apparatur wurde schon früher beschrieben[5]. Man führt die Bestimmungen in 10 ml-Zellen aus. Statt einer rotierenden wählt man eine fest stehende Indicatorelektrode aus Platin-Iridium von 2 $cm^2$ Oberfläche. Als Bezugselektrode dient eine Quecksilber(I)-sulfat-Halbzelle (0,62 Volt), die durch eine Agar-Sulfat-Brücke mit der Reaktionszelle verbunden ist. Die Generator-Anode besteht ebenfalls aus Platin-Iridium. Die Generator-Kathode taucht in gesättigte Silbersulfatlösung, die sich in einem Glasgefäß befindet, das durch einen Asbestpfropfen gegen die Reaktionszelle

[1] Analyt. Chemistry **23**, 938 (1951). Northwestern University, Evanston, Ill.

[2] D. D. DeFord, J. N. Pitts und C. J. Johns, Proc. Natl. Acad. Sci. **36**, 612 (1950); vgl. diese Z. **136**, 127 (1952).

[3] Analyt. Chemistry **23**, 1662 (1951). Princeton Univ., Princeton, N. J.

[4] E. Müller, „Elektrometrische Maßanalyse", 6. Aufl. 1942, S. 90.

[5] Furman, N. H., W. D. Cooke und C. N. Reilley, Analyt. Chemistry **23**, 945 (1951); C. N. Reilley, W. D. Cooke und N. H. Furman, Analyt. Chemistry **23**, 1030 (1951); vgl. diese Z. **136**, 128 (1952).

abgedichtet ist. An der Kathode scheidet sich Silber ab, wodurch störende Wasserstoffentwicklung vermieden wird. Zur Verhinderung der Oxydation von $Fe^{II}$ an der Indicatorelektrode schaltet man einen Widerstand von 100000 Ohm in den Indicatorstromkreis. Die Reaktionslösung wird mechanisch gerührt. Die Bestimmung von $Fe^{II}$ gestaltet sich wie folgt: In eine in der Reaktionszelle befindliche etwa 0,1 n Cer(III)-sulfatlösung, die an Schwefelsäure 2 bis 3 n ist, wird einige Minuten lang Kohlendioxyd eingeleitet, um die Lösung von Sauerstoff zu befreien. Mittels des Generatorstromes von 2,6 bis 0,05 mA bringt man die Indicatorelektrode auf ein Potential zwischen 0,85 und 1 Volt (bezogen auf die n-Wasserstoffelektrode). Es entsteht ein Indicator-Diffusionsstrom von weniger als 0,0005 Mikroampere, der durch ein entsprechend empfindliches Galvanometer angezeigt wird. Nun wird der Generatorstrom unterbrochen, sodann die zu bestimmende Eisen(II)-lösung zufließen gelassen, der Generatorstromkreis wieder geschlossen und mit der Zeitmessung begonnen. Diese wird solange forgesetzt, bis der Indicatorstrom wieder unter 0,0005 Mikroampere gesunken ist. Die Verfasser bestimmten so 0,14 bis 550 $\mu$g $Fe^{II}$. Der relative Fehler betrug etwa 0,02% bei den größten und 15% bei den kleinsten Eisenmengen. Weniger als 0,1 $\mu$g wird man nicht bestimmen, weil es bei zu geringen Mengen zu einer Verschiebung des Indicatorstromes kommt.

*Geringe Mengen Vanadin in Uran* bestimmen N. H. Furman, C. N. Reilley und W. D. Cooke[1] durch coulometrische Titration, indem sie Vanadat mit elektrolytisch erzeugtem Eisen(II)-sulfat solange umsetzen, bis der Indicatorstrom 0 erreicht wird. Als Indicatorelektrode dient ein Platindraht. Bezugselektrode ist eine Schwefelsäure enthaltende Quecksilber(I)-sulfat-Halbzelle vom Potential 0,73 Volt. Man mißt den Indicatorstrom mit einem Galvanometer von hoher Empfindlichkeit (0,0001 Mikroampere je Teilstrich). Generatorkathode ist ein Platinblech von 18 $cm^2$ Oberfläche. Die Generatoranode, ein Platindraht, taucht in einem separaten Gefäß in 6 n Schwefelsäure. Der Kontakt mit dem Kathodenraum wird durch eine Glassinterscheibe hergestellt. Zwecks Bestimmung wird in einem 100 ml-Becherglas zunächst eine Mischung von 10 ml 0,5 n Eisen(III)-sulfatlösung und 50 ml 6 n Schwefelsäure coulometrisch bis auf den Indicatorstrom 0 austitriert und sodann der Generatorstrom unterbrochen. Nun läßt man die Vanadatlösung zufließen und beginnt mit der Titration durch Einschalten des Generatorstromes und des Zeitmessers. Die Generatorstromstärke wählt man für Mengen bis zu 220 $\mu$g Vanadin etwa 1,8 bis 2,5 mA. Nahe dem Endpunkt läßt man den Generatorstrom in kleineren Anteilen einwirken. Ist der Indicatorstrom auf 0 gesunken, so liest man die Zeit ab. Der relative Fehler betrug bei Vanadinmengen von 5 bis 13 mg $-0{,}1\%$, bei Vanadinmengen von 220 $\mu$g $-0{,}0\%$ und bei Vanadinmengen von 22 $\mu$g $-1{,}3\%$. Bis 60 mg *Uran* sind kaum von Einfluß. Liegt $V^{IV}$ vor, dann oxydiert man vor Anwendung des Verfahrens in schwefelsaurer Lösung mit überschüssigem Permanganat und zerstört dessen Überschuß mit Natriumazid. R. Lang.

R. P. Buck und E. H. Swift[2] beschreiben ein *coulometrisches Titrationsverfahren von Anilin* in Mengen von 100 bis 300 $\mu$g. Das Anilin wird dabei durch elektrolytisch aus Bromid erzeugtes Brom in 2,4,6-Tribromanilin übergeführt. Diese Reaktion verläuft aber in saurer Lösung langsam und kann nur durch einen Bromüberschuß in brauchbarer Zeit zu Ende geführt werden. Man elektrolysiert also bis zum Auftreten eines Bromüberschusses, der allerdings so klein gehalten wird,

[1] Analyt. Chemistry 23, 1665 (1951). Princeton Univ., Princeton, N. J.

[2] Analyt. Chemistry 24, 499 (1952). California Inst. of Technol., Pasadena, Calif.

daß aus der Flüssigkeit noch kein Brom entweicht. Dann wird die Generatorelektrode umgepolt und das freie Brom wird durch elektrolytisch erzeugtes einwertiges Kupfer in Bromid zurückverwandelt, ein Prozeß, der sich coulometrisch scharf verfolgen läßt[1]. Der durchschnittliche Fehler der Anilinbestimmung beträgt 0,2 –0,3 $\mu$g. — Man bringt 25 ml der etwa 0,02 n salzsauren Anilinlösung in die Titrationszelle des früher beschriebenen Apparates[1, 2], fügt 5 ml 0,2 m $CuSO_4$-Lösung in 12 n Salzsäure, 5 ml 1 m NaBr-Lösung und 10 ml Wasser zu und elektrolysiert mit einem der vorhandenen Anilinmenge angepaßten Strom, so daß der Aquivalenzpunkt in etwa 100 sec überschritten wird. An die Indicatorelektroden wird eine Spannung von 200 mV angelegt. Man beobachtet den Indicatorstrom, der während der Bromreaktion mit Anilin langsam absinkt und am Äquivalenzpunkt während einer Wartezeit von 30 sec sich nicht mehr merklich ändert. Dann polt man die Generatorelektrode um und elektrolysiert weiter, bis der Indicatorstrom, der alle 10 sec beobachtet wird, auf 15 $\mu$A abgesunken ist. H. Zellner.

**Ionenaustausch.** O. Samuelson und K. Schramm[3] prüfen die Möglichkeit der *Bestimmung der Gesamtsalzkonzentration mit Hilfe von Anionenaustauschern* in Analogie zu einer früheren Untersuchung von Samuelson[4], bei der die gleiche Bestimmung mit Hilfe von Kationenaustauschern durchgeführt wird. Das Verfahren beruht darauf, die Lösung eines Neutralsalzes eine Schicht eines Anionenaustauschharzes, z. B. Dowex 2 oder Amberlite IRA 400, in der OH-Form durchlaufen zu lassen und die im Durchlauf befindliche freie Base acidimetrisch zu bestimmen. Die Ergebnisse der Analysen von KCl, $Na_2SO_4$, $Na_2SO_3$, Na-phosphaten, Na-vanadat und -wolframat weisen meist unter 0,1% liegende Fehler auf. (Vanadat- und Wolframatlösungen dürfen jedoch nicht soviel Schwefelsäure oder andere Säure enthalten, daß sie sauer reagieren, weil sonst Vanadin bzw. Wolfram in den Durchlauf gerät.) Das Verfahren mit Anionenaustauschern ist wegen der längeren Vorbereitungszeit für diese Stoffe zeitraubender als dasjenige mit Kationenaustauschern. Es ist deshalb nur dann anzuraten, wenn Komplikationen bei Verwendung von Kationenaustauschern zu erwarten sind. Daher werden Lösungen, die z. B. Alkalisulfate oder -nitrate enthalten, am besten mit Hilfe von Kationenaustauschern analysiert. Das gilt auch für die Anwesenheit von Kationen, welche unlösliche Hydroxyde bilden, wie z. B. Magnesium oder Eisen. Das Anionenaustauscher-Verfahren ist zu bevorzugen im Falle von Alkaliphosphat-Lösungen, bei denen die Endpunktsbestimmung schwierig sein kann, wenn Kationenaustauscher verwendet werden, ebenso bei Vorliegen von Alkalivanadaten, bei denen das ältere Verfahren versagt. Lösungen von Salzen hochmolekularer Säuren können auf die hier beschriebene Weise auch nicht analysiert werden, weil diese Säuren von den gewöhnlichen Austauschharzen nicht gebunden werden. R. Klement.

J. R. Martin und J. R. Hayes[5] ersetzen die gebräuchlichen, langwierigen Verfahren zur *Entfernung störender Kationen bei der Bestimmung des Bors durch Anwendung von Kationenaustauschern* bei gleichzeitiger Abänderung des alkalimetrischen Titrationsverfahrens. — Die neutrale oder ganz schwach salzsaure

[1] D. J. Meier, R. J. Meyers und E. H. Swift, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 2340 (1949); vgl. diese Z. **134**, 38 (1951/52).

[2] W. J. Ramsey, P. S. Farrington und E. H. Swift, Analyt. Chemistry **22**, 332 (1950); vgl. diese Z. **134**, 38 (1951/52).

[3] Svensk kem. Tidskr. **63**, 307 (1951). Chalmers Tekn. Högskola, Göteborg.

[4] Diese Z. **116**, 328 (1939).

[5] Analyt. Chemistry **24**, 182 (1952). The Pennsylvania State College, State College, Pa.

Lösung (etwaiges Erhitzen zwecks Auflösung der Probe nur unter Rückfluß!) wird auf 50 ml verdünnt und durch die Austauscherschicht (Dowex 50 oder Amberlite IR 100 in der H-Form) mit den Abmessungen 1,9×30 bzw. 2,6×33 cm laufen gelassen. Man wäscht mit 200 ml Wasser in kleinen Anteilen nach. Dauer der gesamten Operation etwa 15 min. Der Durchlauf wird mit 2 n Natronlauge fast gegen Methylorange neutralisiert und unter Rückfluß 5 min gekocht. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Lösung mit 0,02 n Lauge auf den $p_H$-Wert 6,90 eingestellt. Dann wird soviel Invertzuckerlösung, die mit Lauge auf $p_H = 6{,}90$ eingestellt ist, zugefügt, daß die Lösung daran 0,6 m ist. Unmittelbar danach wird die Probe mit eingestellter Natronlauge unter Benutzung einer Glaselektrode potentiometrisch bis $p_H = 6{,}90$ titriert. Die Titration erfolgt in einem Becherglas (ohne Ausguß), das zur Vermeidung von Luftzutritt ($CO_2$!) mit einem Stopfen versehen ist. Dieser trägt soviel Bohrungen, wie zur Aufnahme der Glas- und Kalomelelektrode, des Rührers und der Zuleitung für einen durch konzentrierte Schwefelsäure, Natronkalk und Wasser geführten Luftstrom nötig sind. Alle Reagenzien müssen unbedingt $CO_2$-frei sein. — Der Invertzucker wird nach einer Vorschrift von W. Mylius[1] bereitet. — Das Verfahren ist brauchbar zur Abtrennung der Borsäure von der 60fachen Menge Eisen und der 10fachen Menge Al, Be, Mg, Zn, Cd, Co, Cu, Hg(II), Ni, Th, Sn(IV), Ti, U, Zr. 0,9 mg P, 0,3 mg As und 0,3 mg Mo können als Anionen in der Lösung anwesend sein, ohne daß der Fehler 1% übersteigt. 200 mg Si sind von etwa gleicher Wirkung. Chromat, Vanadat und Permanganat werden nach Zusatz von 3%iger $H_2O_2$ zur 0,7 n salzsauren Lösung und 5 min langem Kochen unter Rückfluß durch Zinn(II)-chlorid reduziert. Dann wird die Lösung mit dem Austauscher behandelt. — Das Verfahren, das sich durch sehr geringen Zeitverbrauch und große Einfachheit auszeichnet, hat bei der Testmenge von 0,03 bis 20% B in den angewendeten Proben eine Genauigkeit, die gleich oder besser ist als die der gewöhnlichen Methoden. R. Klement.

## III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

**Literatur.** W. Langenbeck, *Lehrbuch der organischen Chemie.* 11./12., verbesserte und ergänzte Auflage. XVI, 548 Seiten mit 5 Abbildungen im Text. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1952. Preis geb. DM 15,—.

Von dem Werk, dessen 9./10. Auflage 1951 erschien[2], liegt nun nach knapp einem Jahr eine neue Doppelauflage vor. Sie ist trotz der Kürze der dazwischen liegenden Zeit gründlich durchgearbeitet und an verschiedenen Stellen ergänzt worden. Die sehr schnelle Aufeinanderfolge der Auflagen beweist die große und immer mehr zunehmende Beliebtheit des Werkes, das in der Reihe der „Lernbücher" der organischen Chemie mit an erster Stelle steht.

W. Langenbeck, *Einführung in die organisch-technische Chemie.* 2., verbesserte und ergänzte Auflage. VII, 105 Seiten mit 40 Abbildungen. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1951. Preis kart. DM 6,—.

Die 1. Auflage des Werkes ist an dieser Stelle besprochen worden[3]. Von größeren Änderungen gegenüber der früheren Auflage sind die Neuaufnahme der Darstellung von Butin-diol nach Reppe und das Weglassen des Kapitels über Explosionsstoffe zu erwähnen. Außerdem sind viele kleine Verbesserungen durchgeführt worden.

[1] Chem.-Ztg. **57**, 195 (1933).
[2] Vgl. diese Z. **133**, 375 (1951).
[3] Vgl. diese Z. **131**, 148 (1950).

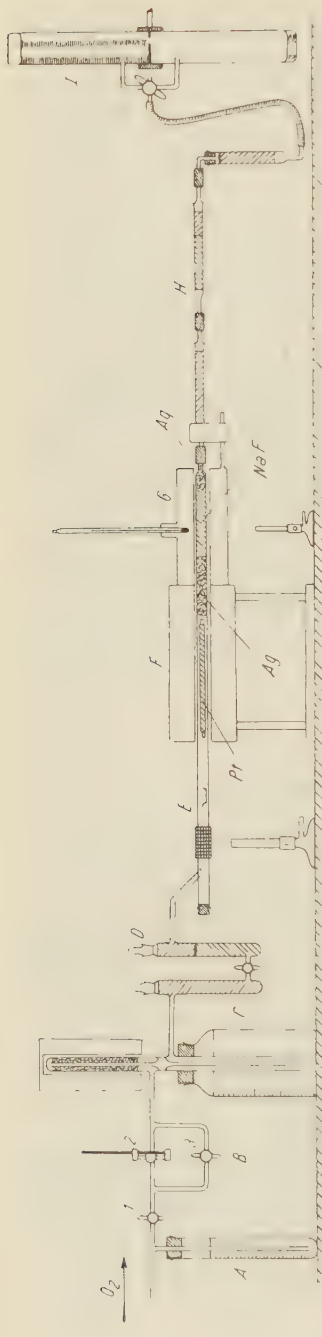


Abb. 1. Verbrennungsgerät zur Bestimmung von C und H in fluorhaltigen organischen Verbindungen nach Belcher und Goulden. *A* Druckregler, *B* Dreiwähne-Kontrolle, *C* Vorerhitzer, *D* Reinigungsröhre, *E* Verbrennungsröhre, *F* 750° C-Ofen, *G* 270° C-Ofen, *H* Absorptionsröhren, *I* umschwenkbare Saugflasche.

B. Pullman und A. Pullman, *Les Théories électroniques de la Chimie organique.* Mit einem Geleitwort von L. de Broglie. X, 665 Seiten mit 170 Abbildungen und 107 Tabellen. Verlag Masson et Cie., Paris 1952. Preis 2800 fr.

Das Problem der Anwendung der Elektronentheorie auf die organische Chemie, das die Verfasser in dem vorliegenden stattlichen Band behandeln, liegt etwas abseits von dem unmittelbaren Interessenkreis der analytischen Chemiker. Trotzdem sei kurz auf die grundlegende Neuerscheinung hingewiesen, von welcher der Nobelpreisträger L. de Broglie im Schlußsatz seines ausführlichen Geleitwortes sagt, daß das Werk von Herrn und Frau Pullman sicherlich einen Markstein in der Geschichte der theoretischen Chemie bilden wird. A. Kurtenacker.

## 1. Elementaranalyse.

**Die Mikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in fluorhaltigen organischen Verbindungen** wird nach R. Belcher und R. Goulden[1] durch Verbrennung in einer Quarzröhre in einem auf eine Geschwindigkeit von 4 ml/min eingestellten Sauerstoffstrom am Pt-Kontakt bei 750° C vorgenommen. Silberwolle von gleicher Temperatur beseitigt Schwefel und Halogene einschließlich Fluor und granuliertes Natriumfluorid absorbiert bei ca. 270° C entstandenes Silicumtetrafluorid. Das gebildete Wasser und das Kohlendioxyd werden mit Magnesiumperchlorat bzw. Natronasbest absorbiert. 4 mg-Einwaagen von Verbindungen, die neben C und H noch O und F enthielten, lieferten Ergebnisse mit einer Standardabweichung von etwa $\pm$ 0,1% H und $\pm$ 0,2% C. Ein zusätzliches Absorptionsmittel für Stickstoffoxyde ermöglicht bei Anwesenheit von Stickstoff einwandfreie Analysen.

Die Apparatur ist in Abb. 1 schematisch dargestellt. Der Druckregler *A* besteht

[1] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 679 (1951). Univ. Birmingham, England.

aus einem einfachen T-Stück, dessen Rohr etwa 15 cm tief in 80 Vol%ige Schwefelsäure eintaucht, was einem Druck von etwa 28 cm Wassersäule entspricht. Der erste Hahn der Dreihähnekontrolle *B* dient zum Sperren des Sauerstoffstromes bei der Prüfung auf Undichtigkeiten; am Hahn 2 ist eine Kontrollklemme befestigt; der Hahn ersetzt die übliche PREGLsche Präzisionsschraubenklemme. Wenn es gewünscht wird, kann man hinter Hahn 2 einen Strömungsmesser (0—5 ml/min) einschalten. Der dritte Hahn wird beim Einbringen der Probe in die Verbrennungsröhre ganz geöffnet. Er läßt dann einen schnellen Sauerstoffstrom (1 Blase je Sekunde) in die Verbrennungsröhre eintreten, und verhindert den Eintritt von feuchter Luft.

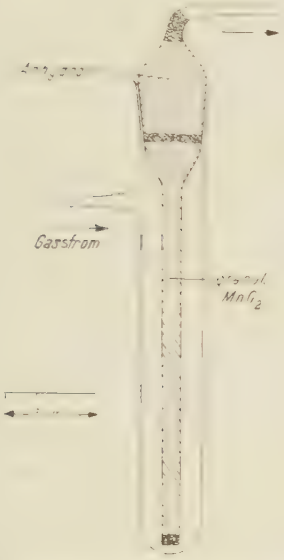


Abb. 2. Mangandioxydröhre nach BELCHER und INGRAM. Gasstrom,

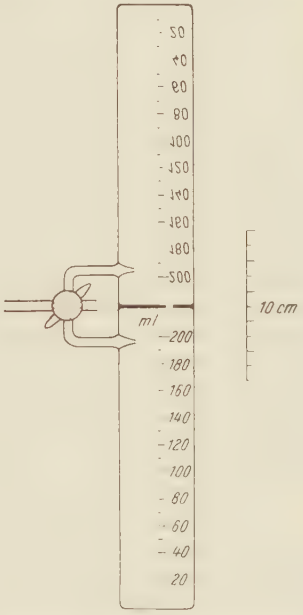


Abb. 3. Umschwenkbare Saugflasche.

Der Vorerhitzer *C* nach E. V. WHITE und G. F. WREIGHT[1] besteht aus einer Röhre aus Quarzgut (160 mm lang, 15 mm lichte Weite und 2 mm Wandstärke), die mit Widerstandsdraht auf ca. 550° C geheizt wird. Der Reiniger *D* ist eine mit Schliffstopfen versehene U-Röhre, deren Schenkel voneinander durch einen Hahn getrennt sind. Der erste Schenkel ist mit granuliertem Anhydron, der zweite zu Zweidrittel mit $CO_2$-Absorptionsmittel (Carbosorb) und zu einem Drittel mit Anhydron gefüllt. Die Verbrennungsröhre *E* aus Quarzglas mit 9 mm innerer Weite trägt einen Seitenarm von 3 mm innerer Weite. Das verengte Ende der Röhre wird auf 20 mm mit Silberwolle zur Verhinderung der Wasserkondensation beschickt. Daran schließt über 60 mm Länge eine Schicht von granuliertem Natriumfluorid an. Eine 50 mm-Schicht von Silberwolle dient zum Zurückhalten von Schwefel und Halogenen. Dann kommt auf 140 mm Länge der Pt-Kontakt aus 120 · 50 · 0,08 mm-Blättchen, die von einem Pt-Draht festgehalten werden, um Herausnahme zur Reinigung zu erleichtern. Die Verbrennungsröhre befindet sich so im Ofen, daß 20 mm des Schnabelendes über das Ofenende hinausragen. Der Ofen besteht aus zwei Teilen. Der erste

[1] Canad. J. Res., Sect. B **14**, 427 (1936).

Ofen wird elektrisch auf 750 — 20° C mittels eines Widerstandsdrahtes geheizt. Der zweite Ofen ist aus einem Aluminiumblock von 100 mm Länge und mit 40 mm Durchmesser gebildet, der am ersten Ofen befestigt ist. Die Temperatur wird mit einem Gasbrenner auf 270 — 20° C eingestellt. Zur Absorption von Wasser und Kohlendioxyd werden Pregl-Röhren verwendet. Im Falle, daß stickstoffhaltige Verbindungen analysiert werden, wird zwischen die Anhydronröhre und die $CO_2$-Absorptionsröhre eine Mangandioxyd-Röhre nach Belcher und G. Ingram[1] zwischengeschaltet (vgl. Abb. 2). Der umschwenkbare Aspirator *I* (Abb. 3) wurde nach einer Anregung von F. O. Fischer[2] gebaut.

Zur Ausführung einer Analyse schließt man die Hähne 1, 2 und 3 und öffnet das Nadelventil der Sauerstoffflasche, bis 2—5 Blasen je Sekunde auftreten. Die Saugflasche kehrt man so um, daß das Wasser sich in der oberen Kammer befindet und stellt den Hahn so ein, daß der Sauerstoff in die Flasche eintreten kann. Hahn 1 wird nun völlig geöffnet und mit Hahn 2 unter Benutzung der Kontrollklemme die Blasengeschwindigkeit in der Saugflasche auf 4 ml/min reguliert. Man wägt 3—5 mg der getrockneten Substanz im Pt-Schiffchen ein, schließt die gewogenen Absorptionsröhren an, öffnet Hahn 3, entfernt den Stopfen von der Verbrennungsröhre, führt die Probe rasch bis 80 mm vor den ersten Ofen ein und setzt den Stopfen wieder ein. Hahn 3 und das Reduzierventil der Sauerstofflasche werden so weit geschlossen, daß der Sauerstoff noch mit weniger als 1 Blase je Sekunde strömt. Nach Schließen von Hahn 1 überzeugt man sich von der Dichtigkeit des Apparates. Hierauf öffnet man Hahn 1, stellt den Sauerstoffstrom mittels Hahn 2 auf 4 ml/min ein, notiert die Zeit und führt die Verbrennung durch, die 15—5 min dauert. Das Sauerstoffvolumen in der Flasche beträgt 60—20 ml. Man spült die Verbrennungsröhre 20 min aus, so daß das Sauerstoffgesamtvolumen 180 ml beträgt. Dann werden die Absorptionsröhren unter bekannten Maßnahmen ausgewogen. Trotz des Angriffs von Fluorwasserstoff kann eine Verbrennungsröhre zu 200—300 Bestimmungen verwandt werden. Die Natriumfluoridfüllung reicht für 100 Bestimmungen aus.

H. Freytag.

**Die Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in stickstoffhaltigen Substanzen ohne Bleidioxyd** behandeln R. Berret und P. Poirier[3]. Das Prinzip ihrer Methode, die sich der von J. J. Naughton und M. M. Frodyma[4] anschließt, besteht darin, daß man Wasser und Distickstofftetroxyd, die sich bei Verbrennung bilden, bei —80° C kondensiert, das Kohlendioxyd mit Ascarit absorbiert und wägt. Nachdem das Kondensat in einem Stickstoffstrom verdampft wurde, reduziert man $N_2O_4$ mit glühendem Kupfer und bestimmt das Wasser durch Auffangen in Anhydron und Wägen. Den zur Verbrennung erforderlichen Sauerstoff entnimmt man einer Stahlflasche und läßt ihn durch eine mit Kohlensäureschnee-Aceton gekühlte Gefrierfalle vor der Verbrennungsröhre strömen. Den Stickstoff, der nicht mehr als 0,1% Sauerstoff enthalten soll, reinigt man mit Na-Anthrachinon-$\beta$-sulfonat, das mit Zn-Amalgam reduziert wurde[5]. Auch den Stickstoff leitet man (5 ml/min) durch eine Gefrierfalle von —80° C. Die Verbrennungsröhre (35 cm lang, 12 mm inn. ⌀) besteht aus durchsichtigem Quarz und enthält von dem ausgezogenen Ende angefangen zuerst einen Pfropfen aus Ag-Wolle (1 cm), dann eine 8 cm lange Silbergeweberolle und schließlich eine 20 cm lange Schicht CuO-Draht in Stückchen von 3—4 mm. Den Abschluß bildet

[1] Anal. chim. Acta **4**, 401 (1950); vgl. diese Z. **134**, 368 (1951/52).

[2] Analyt. Chemistry **21**, 827 (1949); vgl. diese Z. **130**, 447 (1949/50).

[3] Bull. Soc. chim. France **1951**, 724. Services scientifiques Roussel-Uclaf.

[4] Analyt. Chemistry **22**, 711 (1950); vgl. diese Z. **135**, 73 (1952).

[5] R. Berret u. P. Poirier, Bull. Soc. chim. France **16**, D 339 (1949); vgl. diese Z. **132**, 292 (1951).

wieder hineingepreßte Ag-Wolle. Zur Heizung dient ein elektrischer Ofen, der so beschaffen ist, daß man 750° C in der Mitte der CuO-Schicht erreicht, 550° C zu Beginn der Silbernetzfüllung und 200° C am Ende der Röhre. Die an das Verbrennungsrohr angeschlossene Gefrierfalle ist aus Pyrexglas und zur Sicherung der vollständigen Kondensation von Wasser und $N_2O_4$ mit 1 g Glas- oder Quarzwolle gefüllt. Die Kältemischung befindet sich in einem DEWAR-Gefäß, sie wird später zum Verdampfen des Wassers im Stickstoffstrom durch eine elektrische Heizung ersetzt, die 200° C erreichen läßt. Die Ableitung zum Anhydron-Absorber ist an eine Röhre angeschmolzen, in der sich eine auf 500° C erhitzte Schicht Cu-Draht (3—4 mm-Stückchen) befindet. Weitere Einzelheiten sind dem Original zu entnehmen. H. FREYTAG.

**Eine standardisierte Ausführungsform des Kjeldahl-Aufschlusses zur Stickstoffbestimmung** geben G. MIDDLETON und R. E. STUCKEY[1] an. Die Ausführungsform ist für eine große Zahl von sehr verschiedenartigen Stickstoffverbindungen anwendbar. Wesentlich ist es, die Menge der zum Aufschluß benötigten Schwefelsäure unter Berücksichtigung des Anteiles festzulegen, der während des Erhitzens zur Oxydation der organischen Substanz verbraucht wird und als $SO_2$ entweicht. Man findet diese zusätzliche Schwefelsäuremenge, indem man die Bruttoformel der betreffenden Verbindung um die Elemente von Ammoniak, Kohlendioxyd, Wasser, Schwefeldioxyd, Chlorwasserstoff, Schwefel, Natrium usw. entsprechend der vorhandenen Zahl von N-, O-, S-Atomen usw. vermindert und die von 1 g dieser Restsubstanz benötigte Schwefelsäuremenge als Faktor benutzt (vgl. nachstehende Tabelle).

Tabelle der Faktoren zur Berechnung des Schwefelsäureverbrauchs

| 1 g von | entspricht ml konz. Schwefelsäure | 1 g von | entspricht ml konz. Schwefelsäure |
|---|---|---|---|
| $CH_2$ | 11,4 | Kohlenhydrate | 4,0 |
| CH | 10,2 | Fett | 9,7 |
| $C_{1,5}H$ | 9,9 | Protein | 4,9 |
| $C_2H$ | 9,6 | Salicylsäure | 5,5 |
| $C_{2,5}H$ | 9,4 | Zn | 0,8 |
| $C_3H$ | 9,3 | Na | 1,2 |
| $C_4H$ | 9,1 | K | 0,7 |
| C | 8,9 | | |

Man dividiert das Gewicht der Restformel durch das Molekulargewicht de Verbindung und multipliziert mit dem in der Tabelle angegebenen Faktor.

Berechnungsbeispiele: Cinchophen $C_{16}H_{11}O_2N$; Mol.-Gew. 249,3. Abgezogen $CO_2$, $NH_3$; es verbleibt $C_{15}H_8$ = 188. Schwefelsäureverbrauch: $\frac{188}{249} \cdot 9{,}6 = 7{,}25$ ml/g. Glyoxalindicarbonsäure $C_5H_4O_4N_2$. Mol.-Gew. 156,2. Abgezogen $2\,CO_2$, $2\,NH_3$; es verbleibt $C_3—H_2 — C_{2,5} = 30$ (da 2H = 0,5 C). Säure-Verbrauch: $\frac{30}{156} \cdot 8{,}9 = 1{,}7$ ml/g.

Phenytoin-Natrium $C_{15}H_{11}O_2N_2Na$ = 274,3; abgezogen $CO_2$, $2\,NH_3$, Na. Es verbleibt $C_{24}H_5$ = 173; Säure-Verbrauch $\frac{173}{274} \cdot 9{,}3 = 5{,}9$ ml/g. Na verbraucht $\frac{23}{274} \cdot 1{,}2 = 0{,}1$ ml/g. Also insgesamt 6,0 ml/g.

[1] J. Pharmacy Pharmacol. 3, 829 (1951). The British Drug Houses Ltd., London.

Arbeitsvorschrift. Man wägt so viel Probe ein, daß bei der Titration 20—30 ml 0,1 n Säure verbraucht werden, versetzt mit 3 g wasserfreiem Natriumsulfat, 0,3 g stickstofffreiem Quecksilberoxyd und 6 ml — der oben berechneten Menge stickstofffreier Schwefelsäure. Enthält die aufzuschließende Substanz Halogen, so erhitzt man sie mit Schwefelsäure 15 min lang vor Zugabe von Quecksilberoxyd und Natriumsulfat. Das Gemisch wird dann 2 Std lang in leichtem Sieden gehalten, bis es farblos geworden ist. Nach Zusatz von Wasser und Auskühlung läßt man längs des Kolbenhalses vorsichtig 15 ml einer Lösung, die 10 g Natriumhydroxyd und 2 g Natriumthiosulfat enthält, zufließen. Ein kleines Stückchen Zink wird zugegeben, um stetiges Sieden zu gewährleisten, worauf man den Kolben an die Destillationsapparatur anschließt, den Kolbeninhalt vermischt und das Ammoniak wie üblich abdestilliert. Der Aufschluß einfacher Pyridinderivate die nicht verkohlen, erfordert dreistündiges Erhitzen, wobei man 0,1 g Dextrose und noch 0,4 ml Schwefelsäure zufügt. Dextrose beschleunigt die Zersetzung der Pyridinverbindungen. H. Freytag.

**Zur Stickstoffbestimmung mit Nesslers Reagens** schlagen K. Slavík und Č. Michalec[1] folgenden Vorgang vor: 10–100 $\mu$g N enthaltende Einwaagen werden mit 0,4 ml 4 n Schwefelsäure, solche mit 100—700 $\mu$g N mit 2 ml 4 n Schwefelsäure bis zur Schwärzung erhitzt, worauf man nach dem Abkühlen einige Tropfen N-freies 30%iges Wasserstoffperoxyd zusetzt und bis zur Entfärbung und Entwicklung weißer Schwefelsäuredämpfe erhitzt. Der ausgekühlte Inhalt des Kolbens mit kleinem N-Gehalt wird mit 3mal 5 ml Wasser in einen 20 ml-Meßkolben übergespült und nach Zufügung von 3 ml Nessler-Reagens aufgefüllt. Im Falle der höheren N-Konzentration spült man mit 3mal 25 ml Wasser über, versetzt mit 15 ml Reagens und füllt auf 100 ml auf. Die Farbintensität nimmt 10 min lang zu und ist dann 2 Std konstant. Man photocolorimetriert im Bereich von 450—490 m$\mu$ nach 10 min. Bei richtiger Führung des Aufschlusses beträgt der Fehler 0,5—1%. H. Freytag.

**Für die Stickstoffbestimmung in Nitrilverbindungen** eignet sich nach C. H. Vanetten und Mary B. Wiele[2] das übliche Kjeldahl-Verfahren in Halbmikro- oder Mikroausführung. Der früher von verschiedenen Seiten[3] empfohlene Zusatz von Reduktionsmitteln ist überflüssig, weil ja die Nitrile beim Erhitzen mit Schwefelsäure zu Ammoniumsalz und den entsprechenden Säuren hydrolysieren. Die an 18 verschiedenen Nitrilverbindungen durchgeführten Bestimmungen beweisen die Brauchbarkeit des Verfahrens. Acrylnitril muß mit Schwefelsäure im zugeschmolzenen Rohr behandelt werden, um Stickstoffverluste infolge Verflüchtigung zu vermeiden. Benzonitril und Cyanbenzoesäure ergeben aber auch im geschlossenen Rohr um etwa 3,5% zu niedrige Werte. H. Freytag.

**Die Stickstoffbestimmung in Nitroverbindungen** nach dem Kjeldahl-Verfahren gibt genaue Resultate, wenn man den Aufschluß unter Zusatz von Salicylsäure und Natriumthiosulfat durchführt[4]. Da diese Arbeitsweise aber recht zeitraubend ist, suchten Ph. McCutchan und W. F. Roth[5] nach Verbesserungsmög-

[1] Chem. Listy **45**, 38 (1951) [Tschechisch]. Fakultäts-Krankenhaus, Prag.

[2] Analyt. Chemistry **23**, 1338 (1951). Northern Reg. Res. Labor. Peoria, Ill.

[3] A. Friedrich, E. Kühaas und R. Schürch, Z. physiol. Chem. **216**, 68 (1933); vgl. diese Z. **100**, 427 (1935); E. L. Rose und H. Ziliotto, Ind. Engng. Chem. anal. Edit. **17**, 211 (1945).

[4] Official and Tentative Methods of Analysis, 6th ed., Method A.D.A.C., February 27, 1945.

[5] Analyt. Chemistry **24**, 369 (1952). Union Oil Co. of California, Wilmington, Calif.

lichkeiten. Die besten Resultate wurden durch Anwendung von Thiosalicylsäure als Reduktionsmittel für den Nitrostickstoff erzielt. Man verfährt wie folgt: In den KJELDAHL-Kolben gibt man etwa 1 g Thiosalicylsäure und setzt 20 ml konzentrierte Schwefelsäure zu. Nach Einbringen der Proben (0,1—3 g, je nach N-Gehalt) spült man den Kolbenhals mit weiteren 20 ml Schwefelsäure. Man erhitzt zum Sieden (274—288° C), kühlt dann auf Raumtemperatur ab und versetzt mit 20 g Kaliumsulfat und 1,3 g gereinigtem Quecksilber. Nun verfährt man wie beim KJELDAHL-Aufschluß üblich (365° C). Die Ergebnisse sind vorzüglich. Mit dem Verfahren sind täglich 20 Bestimmungen ausführbar. H. FREYTAG.

**Über den Kjeldahl-Aufschluß von Chinolin und Chinaldin** in Gegenwart von Selenoxychlorid teilt C. MOREAU[1] neue Beobachtungen mit. Wenn zu einer Mischung von 25 ml Schwefelsäure, 40 g Kaliumsulfat und 0,2—1,0 g Selenoxychlorid die Analysensubstanz (etwa 150 mg) als letztes hinzugefügt wurde, konnte in keinem Falle der berechnete Stickstoffgehalt gefunden werden. Die Werte fielen stets zu niedrig und außerdem schwankend aus. Wurde jedoch unter der Annahme, daß sich zunächst eine organische Selenverbindung bilden müsse, das Chinolin (150 mg) oder Chinaldin in molekularem Verhältnis mit Selenoxychlorid (200 mg) vermischt, wobei Erwärmung, Braunfärbung und nach dem Abkühlen Erstarrung eintrat, und frühestens nach 15 min mit Schwefelsäure und Kaliumsulfat der übliche Aufschluß durchgeführt, dann ergaben sich die richtigen Stickstoffwerte, sofern die Aufschlußdauer $1^1/_2$ Std betragen hatte. Kürzerer ($1^1/_4$ Std) oder längerer (2 Std) Aufschluß oder größere Mengen von Selenoxychlorid (500 bis 1000 mg) verursachten jedoch wieder zu niedrige Ergebnisse. F. NEUMANN.

**Für die Mikro-Kjeldahlbestimmung der Serumproteine** mit Selen und Kupfer als Katalysatoren untersuchten B. LEVIN, V. G. OBERHOLZER und T. P. WHITEHEAD[2] die Beziehungen zwischen der Veraschungszeit und den Mengen Natriumsulfat und Selenkatalysator. Die optimalen Bedingungen für 0,1 ml Serum sind 3,5 mg Selen, 20 mg Kupfersulfat, 1 g Natriumsulfat und 1 ml Schwefelsäure bei einer Veraschungsdauer von 1 Std. Die erhaltenen Analysenergebnisse stimmen mit den unter Verwendung von Quecksilberkatalysator nach A. HILLER, J. PLAZIN und D. D. VAN SLYKE[3] erhaltenen Zahlen sehr gut überein. A. KURTENACKER.

**Für die Bestimmung des $\alpha$-Aminostickstoffs in Aminosäuren** verwenden A. M. SMITH und A. H. AGIZA[4] die bekannte, weitgehend spezifische Decarboxylierung mittels Ninhydrin in citratgepufferter Lösung ($p_H$ 4,7), wobei die erhaltenen $CO_2$-Mengen in Barytlauge aufgefangen und durch Rücktitration der überschüssigen Lauge bestimmt werden. Eine einfache Apparatur schließt Verfälschung der Ergebnisse durch atmosphärische Kohlensäure aus: Die Verbindungscapillare zwischen wasserbadbeheiztem Reaktions- und eisgekühltem Absorptionsgefäß ist durch einen Dreiweghahn verbunden, an dessen dritter Zuführung ein T-Stück mit Hähnen die wechselweise Evakuierung der Apparatur bzw. ihre Füllung mit $CO_2$-freier Luft ermöglicht. — Verf. unterscheiden ein „Makro"-, „Mikro"- und „Submikro"-Verfahren für Lösungen mit 3—5, 0,15—1 und unter 0,15 mg $\alpha$-Amino-N-Gehalt und verwenden zu deren Decarboxylierung Ninhydrinlösungen mit 150, 100 bzw. 50 mg ml in Citratpuffer vom $p_H$ 5. Die freigemachte Kohlensäure wird in 0,25 n oder 0,125 n Ba $(OH)_2$-Lösungen mit 2%igem $BaCl_2$-Zusatz bzw. in einer 0,016 n $Ba(OH)_2$-Lösung mit 10,5% $BaCl_2$ absorbiert; die Einfüllung der Lauge geschieht selbstverständlich auch unter Ausschluß von atmosphärischem $CO_2$. Die

[1] C. R. Acad. Sci. (Paris) **233**, 1616 (1951).
[2] Analyst **75**, 561 (1950). Queen Elizabeth Hosp. f. Children, London, E. 2.
[3] J. biol. Chemistry. **176**, 1401 (1948).
[4] Analyst (Lond.) **76**, 619 (1951). Edinburgh and East of Scotland College of Agric.

Rücktitration überschüssiger Barytlauge erfolgt mit 0,1428 n- bzw. 0,07138 n-HCl gegen Phenolphthalein bis zum ersten Verschwinden der Rotfärbung; bei der Submikro-Methode wird mit 0,01428 n-HCl gegen 0,04%ige wäßrige Kresolrot-Lösung rücktitriert. Als Endpunkt gilt Erreichung von Farbgleichheit mit dem gleichen Volumen des Indicators in einem Standardpuffer von 7 ml einer wäßrigen Lösung von Veronal-Natrium (20,6 g l) + 4 ml 0,07138 n HCl ($p_H$ 8,0). Kontrollanalysen von je 150 mg ergaben für reine Aminosäuren Werte zwischen 97,3% (für Tryptophan) und 102% (für Asparaginsäure), im Durchschnitt 99,9%; für Gemische wurden stets höhere Werte (102,5%) erhalten. — Die beschriebene Apparatur eignet sich auch zur Bestimmung kleiner Mengen von Calciumcarbonat.

G. Peckert.

## 2. Qualitative und quantitative Analyse.

**Über neue Fortschritte in bezug auf die Empfindlichkeit optischer Methoden zur Identifizierung und Bestimmung organischer Substanzen** berichtet M. Vacher[1]. Die Arbeit gliedert sich in drei Teile, deren wesentlicher Inhalt der Unterbringung kleiner Mengen von Untersuchungsmaterial in geeigneten Absorptions- bzw. Streuküvetten gewidmet ist. Zur Ausmessung von Absorptionsspektren dient eine Küvette, bei der der Strahlengang in der absorbierenden Substanz durch mehrfache Reflexion vervielfacht wird. Im zweiten Teil wird eine zylindrische kapillare Absorptionsküvette beschrieben, die in Verbindung mit einem sehr kleinen Spektrographen verwendet wird. An dritter Stelle werden kapillare Fluorescenz- und Ramanküvetten angegeben, die nur sehr kleine Substanzmengen erfordern. Die optische Justierung folgt einer Art ultramikroskopischer Anordnung für direkte Beobachtung, oder nach Streuung im rechten Winkel. Schließlich werden noch ein Absorptiograph und ein Fluorograph beschrieben, mit denen kontinuierlich Molekülspektren registriert werden können.

J. van Calker.

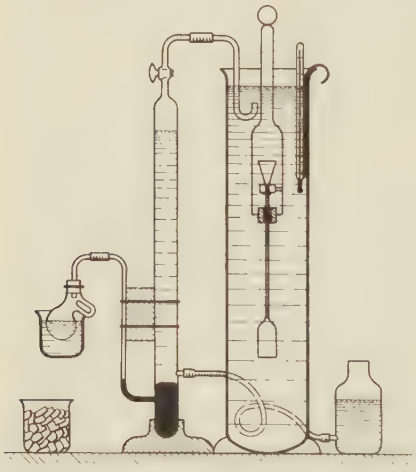

Abb. 1. Apparat zur Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach Terent'ev und Kireeva.

**Zur Mikrobestimmung des aktiven Wasserstoffs** mit ätherischer Methylmagnesiumjodidlösung (Tschugajeffs-Reagens) beschreiben A. P. Terent'ev und A. J. Kireeva[2] eine neue Arbeitsweise, die darin besteht, daß Luft und Methan aus der Apparatur mit Ätherdämpfen verdrängt werden[3]. Die Besonderheit der Methodik beruht in der Verdrängung von Luft und Methan aus der Apparatur mit Ätherdämpfen. Das gebildete Methan wird zuerst in einem Azotometer, gefüllt mit

[1] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 330 (1951). Lab. de Phys. de l'Insp. Techn. des Subsistances, Minist. de la Guerre, Paris.

[2] Izv. Akad. Nauk. SSSR (Nachr. d. Akad. d. Wiss. USSR) Ser. Chim. H. **2**, **172** (1951) [Russisch].

[3] Andere Arbeitsweisen vgl. z. B. diese Z. **50**, 680 (1941); **134**, 130 (1951/52).

50%igem Alkohol aufgefangen, die Volumenmessung erfolgt in einem Eudiometer. Man arbeitet mit Einwaagen von 2—5 mg. — Die Apparatur (Abb. 1) besteht aus Reaktor, Azotometer, Mikroeudiometer und 2 Liter-Zylinder. Der Reaktor ist ein 6—7 ml großes Kölbchen mit einer Seitentasche. Das Kölbchen ist mit dem Azotometer verbunden, welches mit dem oberen Teil durch ein gebogenes Rohr mit dem mit Wasser gefüllten Zylinder verbunden ist. Im Zylinder befinden sich das Mikroeudiometer, dessen graduierter Teil 150—180 mm lang ist, ein Volumen von 1,5 bis 1,8 ml besitzt und in 0,01 ml geteilt ist. Der breitere Teil des Eudiometers ist 100 mm lang, hat einen Durchmesser von 20 mm und dient zum Auffangen des Gases. — Man bringt die Einwaage mit dem Gläschen in die Seitentasche des Reaktors. In den Reaktor selbst werden 4 ml absol. Äther und 1 ml Methylmagnesiumjodidlösung gegeben. Man schließt den Reaktor, verbindet mit dem Azotometer und erwärmt die untere Kugel im Wasserbad auf 45—50° C. Die sich bildenden Ätherdämpfe verdrängen die Luft aus dem Reaktionsgefäß. Man bringt nun durch Neigen des Gefäßes die Einwaage aus der Seitentasche in das Kölbchen zur Reaktion mit dem Reagens. Das sich entwickelnde Methan wird mit Ätherdämpfen in das Azotometer geleitet und von dort in das Eudiometer. Die Gasmenge wird nach 5 min abgelesen. Leichtflüchtige Substanzen werden in Glasampullen in den Reaktor gegeben. Bei der Analyse von primären Aminen reagiert der erste Wasserstoff bei 40—45 C, die Reaktion des zweiten Wasserstoffs findet erst bei 125—130°C statt. Man erwärmt daher den Reaktor 5 min im Glycerinbad, läßt nach dem Abkühlen Äther aus dem Taschchen in das Kölbchen fließen und leitet das Gas in das Azotometer. Bei der Untersuchung verschiedener Lösungsmittel für die Analysensubstanzen wurde festgestellt, daß man mit gutem Erfolg Pyridin und Picolin zu diesem Zweck verwenden kann. A. Trofimow.

**Zum Nachweis von Alkoholen in sehr verdünnten Lösungen** haben A. D. Holley und R. W. Holley[1] zwei bekannte Verfahren kombiniert und verfeinert. Es sind dies die von J. W. White[2] beschriebene Darstellung der 3,5-Dinitrobenzoate von Alkoholen aus verdünnten Lösungen und die adsorptionschromatographische Trennung dieser Verbindungen nach J. W. White und E. C. Dryden[3].

*Arbeitsweise. Darstellung der 3,5-Dinitrobenzoate*: 10 ml der wäßrigen Lösung werden in einer 100 ml-Glasstopfenflasche mit 0,1 ml redestilliertem Pyridin und 1 ml Benzol versetzt. Zu der eisgekühlen Mischung werden 1 g wasserfreies $K_2CO_3$ gegeben, wobei die Temperatur nicht über 25° C steigen darf. Dann gibt man bei Zimmertemperatur eine Lösung von 0,5 g 3,5-Dinitrobenzoylchlorid in 2 ml Benzol portionsweise unter Umschütteln hinzu. Nach 3 min werden 30 ml wasserfreier Äther zugesetzt und geschüttelt. Der Äther wird in ein Zentrifugenglas dekantiert und die Extraktion 2mal wiederholt. Die Äther-Lösungen werden zentrifugiert, durch ein trockenes Filter filtriert und abgedampft. Der Rückstand wird im Vakuum (20 mm) auf 70—80° C erhitzt, bis der Pyridingeruch verschwunden ist. Dann zieht man ihn mit 10 ml heißem Petroläther aus und verwendet diese Lösung nach dem Abkühlen zur Chromatographie. — *Chromatographische Trennung*. Als Adsorbens wird eine Mischung von 2 Teilen Kieselsäure und 1 Teil „Celite Filterhilfe (Johns-Manville)" verwendet, als Lösungsmittel gereinigter Petroläther (2 kg Petroläther werden mit 500 ml konz. $H_2SO_4$ gewaschen und über Nacht mit 1,5 kg rauchender Schwefelsäure gerührt. Nach dem Waschen mit Wasser und Sodalösung wird der Petroläther über Calciumchlorid getrocknet

[1] Analyt. Chemistry **24**, 216 (1952). New York State Agricultural Experiment Station, Geneva, N. Y.

[2] Food Research **15**, 68 (1950).

[3] Analyt. Chemistry **20**, 853 (1948).

und destilliert. Die Fraktion von 65—85° C wird verwendet). Zum Entwickeln benutzt man Petroläther mit 5 Vol% Äther oder, zwecks besserer Trennung, nacheinander folgende Äther-Petroläther-Gemische:

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Volumen in Milliliter . . | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 200 | 100 |
| Petroläther in Prozent . | 100 | 99 | 98 | 97 | 96 | 95 | 90 |
| Äther in Prozent . . . . | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 10 |

Die angegebenen Mengen gelten für ein mit 18 g Adsorbens beschicktes Glasrohr (1,8×40 cm). Zunächst werden 50 ml Petroläther und dann die Lösung der Dinitrobenzoate durch die Säule gedrückt (zweckmäßig mit Preßluft) und anschließend entwickelt. Das Eluat wird in 5 ml-Fraktionen aufgefangen und die optische Dichte der Lösungen bei 240 mμ gemessen. Durch Abdampfen des Lösungsmittels können die einzelnen Dinitrobenzoate isoliert werden. — Primäre Alkohole, welche glatter reagieren als sekundäre oder tertiäre, können noch in $1—2 \cdot 10^{-4}$ molarer Konzentration nachgewiesen werden. Für sekundäre Alkohole (Isopropyl-, sec. Butylalkohol) liegt die Nachweisgrenze bei $1{,}10^{-3}$ m, tert. Butylalkohol muß in 0,1 molarer Konzentration vorliegen. H. Sperlich.

**Zur photometrischen Bestimmung von β-Indolylbuttersäure** erhitzt man nach C. W. Ballard und S. Spice[1] 5 ml einer Lösung mit bis zu 0,2 mg dieser Verbindung im Wasserbad unter Zusatz von 1 ml einer 0,1%igen Formaldehydlösung, 1 ml einer 1%igen Quecksilber(II)-sulfatlösung in 1:8 verdünnter Schwefelsäure und 10 ml 60%iger Schwefelsäure und mischt kräftig. Nach 10 min wird auf Raumtemperatur abgekühlt und die Extinktion in 1 cm-Küvette mit Ilford-Filter 605 gegen einen Blindversuch gemessen. Man liest die entsprechende Konzentration an β-Indolylbuttersäure auf einer Eichkurve ab. Die Reaktion ist spezifisch, da Indol nur $^1/_{20}$ der Farbintensität von β-Indolylbuttersäure gibt; die beiden Säuren β-Indolylessigsäure und β-Indolylpropionsäure geben Farben mit ähnlichen Absorptionsspektren, aber diejenige der β-Indolylbuttersäure ist wesentlich intensiver und die schwache Färbung von Indolylessigsäure ist unbeständig. Keine der Färbungen ist löslich in Äther, Chloroform, Benzin, Toluol und niedrig siedendem Petroläther, die Färbung von Indolylessigsäure ist auch in Amylalkohol unlöslich, während sich die der beiden anderen Säuren darin lösen. E. Baertich.

**Die colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen zweiwertiger Phenole** nach D. N. Vaskevič und C. A. Goldina[2] beruht auf der Reaktion dieser Substanzen mit ammoniakalischer Cadmiumsulfatlösung unter Bildung gefärbter Verbindungen, deren Farbintensität ermittelt wird. — Man versetzt 4 ml der wäßrigen Probelösung mit 0,05 ml 0,1 n ammoniakalischer Cadmiumsulfatlösung und mit 0,1 ml 25%igem Ammoniak. Hierbei geben Hydrochinon eine gelbrosa Färbung, die nach 5 min gelbbraun wird, Resorcin eine strohgelbe Färbung, deren Intensität sehr langsam ansteigt und ihr Maximum nach 15—17 Std erreicht, Brenzcatechin eine sehr schwache gelbe Färbung, mit einem Maximum nach 15 min. Die genauesten Werte werden erhalten, wenn die Colorimetrierung von Hydrochinon 10 min, von Resorcin 30 min und von Brenzcatechin 15 min nach Zugabe der Reagenzien durchgeführt wird. Die Genauigkeit der Bestimmung (in mg) beträgt bei Hydrochinon 0,01, bei Resorcin 0,005 und bei Brenzcatechin 0,01; die kleinste zu bestimmende Menge in mg/4 ml beträgt bei Hydrochinon 0,005, bei Resorcin 0,002 und bei Brenzcatechin 0,005. A. Trofimow.

---

[1] Analyst. (Lond.) **76**, 664 (1951). May and Baker, Ltd., Dagenham.
[2] Ž. prikl. Chim. (J. prakt. Chem.) **24**, 1214 (1951) [Russisch].

**Eine colorimetrische Methode zur Bestimmung kleiner Mengen der Natriumsalze von Äthylendiamintetraessigsäure** (Komplexon, Sequestren) bei Gegenwart von Ca, Mg, Fe und anderer Metalle entwickelte A. Darbey[1], indem Komplexon mittels Nickellösung quantitativ gebunden und das überschüssige Nickel mit Dimethylglyoxim gefällt und abfiltriert wird. Im Filtrat zerlegt man die Nickel-Komplexon-Verbindung mit Säure und bestimmt das stöchiometrisch dem Komplexon entsprechende Nickel colorimetrisch als rotes Dithiooxalat. Die Empfindlichkeit der Methode beträgt 0,2—0,5 mg Substanz in 100 ml Lösung. Das Verfahren eignet sich u. a. zur Überprüfung der Wasserenthärtung, zur Sequestren-Bestimmung in Seifenlösungen, in biologischen Flüssigkeiten usw. — *Ausführung*: Das auf $p_H$ 6,5 eingestellte Muster verdünnt man bei 23—24° C mit Wasser auf 100 ml und gibt eine ausreichende Menge, etwa 15 ml, Nickellösung (13,3 g $NiSO_4 \cdot 6\,H_2O$ in 1 Liter gelöst) zu. Nach 10 min fügt man 5 ml 28%ige Ammoniaklösung und nach weiteren 5 min unter Rühren 15,5 ml 1,5%ige alkoholische Dimethylglyoximlösung zu. Man filtriert nach 5 min, säuert 50 ml des Filtrats mit 2,5 ml konz. Salzsäure zu etwa $p_H$ 1 an und setzt nach 5 min 10 ml frisch bereitete 0,25%ige wäßrige Kaliumdithiooxalatlösung sowie nach weiteren 3—4 min 1,2—1,4 g feste Natriumacetatkristalle unter Rühren zu, um $p_H$ 3,5—4 zu erreichen. Unmittelbar darauf mißt man im Spektrophotometer die Absorption bei 508 mμ in 1 cm-Küvette gegen eine Blindprobe aus analog behandeltem Wasser. Der Sequestren-Gehalt wird einer Eichkurve entnommen. — Störendes Phosphat fällt man vor Abscheidung des Nickels mit Dimethylglyoxim durch Zugabe von 1,5 ml Calciumacetatlösung (44 g Liter) und 5 ml 28%igem Ammoniak. Das Filtrat wird wie oben weiterbehandelt. — Zur Beseitigung von störendem Kupfer versetzt man 88,8 ml der klaren neutralen oder ganz schwach sauren, mit 0,2 g Natriumacetat abgestumpften Ausgangslösung mit 11,2 ml einer 5,7-Dibrom-8-oxychinolinlösung (0,5 g in 40 ml konz. Salzsäure und 60 ml Wasser gelöst), läßt den Kupferniederschlag sich in 15 min ausbilden, filtriert dann und stellt das Filtrat, etwa 80 ml, mit etwa 3—3,5 ml 28%igem Ammoniak auf $p_H$ 6,5 ein, bevor man die Nickellösung zugibt und wie oben weiterbehandelt. — Citronensäure stört nicht, wenn sie als Natriumsalz in einer Menge nicht über 20 mg in 100 ml Lösung vorhanden ist. H. Zellner.

---

## IV. Spezielle analytische Methoden.

### 2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

**Für die Bestimmung von Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff in Metallen** nach der Vakuumschmelzmethode modifizierten A. F. Torrisi und J. L. Kernahan[2] den Apparat von L. E. Alexander, W. M. Murray und S. E. Q. Ashley[3] derart, daß er billiger, einfacher herzustellen und leichter zu handhaben ist. Die Hauptkennzeichen des neuen Apparates sind: Die Schmelzkammer entspricht der von W. G. Guldner und A. L. Beach[4]. An passenden Stellen sind Schliffverbindungen angeordnet, um das Zusammenstellen, die Reparatur und die Reinigung des Apparates zu erleichtern. Zu einem Schmelzofen und einem Pumpensystem gehören 2 Meßsysteme. Jedes Meßsystem ist eine vollständige Einheit, bestehend

---

[1] Analyt. Chemistry **24**, 373 (1952). Alrose Chemical Co., Providence, R. I.
[2] Analyt. Chemistry **23**, 928 (1951). General Electric Co., Pittsfield, Mass.
[3] Analyt. Chemistry **19**, 417 (1947); vgl. diese Z. **129**, 425 (1949).
[4] Analyt. Chemistry **22**, 366 (1950); vgl. diese Z. **133**, 221 (1951).

aus einer Quecksilberdiffusionspumpe, Oxydationsofen, Kühlfalle und kalibriertem Volumen. Ein Analytiker kann also doppelt so viel Proben an einem Tage untersuchen wie mit einem einfachen Apparat. A. KURTENACKER.

**Für die Wasserstoffbestimmung im Stahl** verglichen F. MEUNIER und A. DEMAREZ[1] die beiden Hauptverfahren, nämlich das Vakuumschmelzverfahren und die Vakuumextraktion im festen Zustande. Die Vorteile des letzten Verfahrens werden auseinandergesetzt und dieses Verfahren wird dann fast ausschließlich unter Verwendung eines nur wenig modifizierten Apparates nach NEWELL[2] (Abb. 1) benutzt.

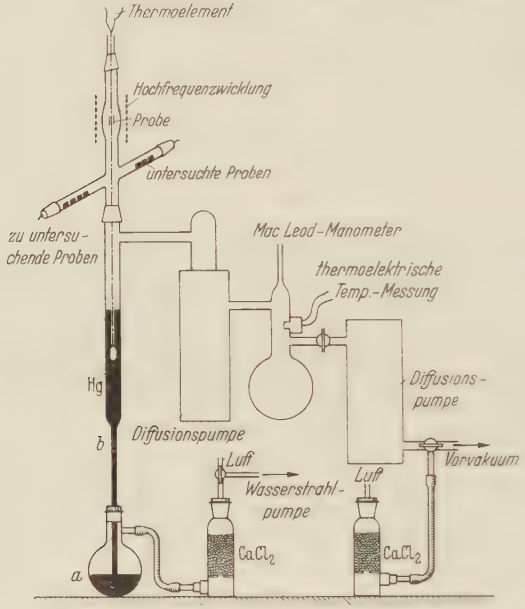


Abb. 1. Apparat zur Wasserstoffbestimmung im Stahl nach MEUNIER und DEMAREZ.

Der obere Teil, der die Seitenarme für die Proben und den Erhitzungsraum enthält ist aus einem einzigen Stück durchsichtigen Quarzes hergestellt. Die Heizung ist eine Induktionsheizung mit 500—1000 Kilohertz. Der „Quecksilber-Fahrstuhl" befindet sich in Pyrex-Glasrohr. Auf dem Quecksilber schwimmt ein cylindrisches Gefäß verbunden mit einer Unterlage aus nichtrostendem Stahl, auf welche die Probe kommt. In seiner tiefsten Stellung, wenn das Gefäß in der Verengung des Rohres *b* festgehalten wird, befindet sich die Unterlagsplatte für die Proben etwas unter den Seitenarmen, so daß die Proben mit einem Magneten leicht auf die Platte gebracht und wieder weggehoben werden können. Das Quecksilber wird gesenkt oder gehoben durch Evakuieren des Gefäßes *a* bzw. durch Einströmen von Luft in das Gefäß. Die Diffusionspumpe ist eine zweistufige Quecksilberpumpe, die ein Vakuum in der Größenordnung $10^{-4}$ mm Hg aufrechterhalten kann. Man erhitzt die Probe 30—35 min lang auf 650° C (bei austeritischen Stählen bis auf 900—1000° C) und mißt das entbundene Gas in einem calibrierten Volumen mit MACLEOD-Manometer

[1] Rev. Métallurgie 48. 598 (1951).
[2] J. Iron Steel Inst. 141, 243 P (1940); 148, 278 P (1943).

und Thermoelement. Zur Feststellung des Leerwertes erhitzt man 1 Std lang auf 800° C. Wenn sich ein zu hoher Leerwert ergibt, werden die Seitenarme mit einer Flamme 10 min lang erhitzt. Die zu untersuchenden Proben werden von der oxydierten Oberfläche befreit und in Stücken von 12—13 mm Durchmesser angewendet. Sie werden mit Wasser gewaschen, dann mit Alkohol und Äther getrocknet. Die Methode gibt auf 0,1 ml $H_2$ 100 g Probe genaue Resultate. Bei kleinen Gasmengen wird nur eine Genauigkeit von 1 ml $H_2$/100 g Probe erzielt, die allerdings durch Wiederholung verbessert werden kann. H. Zellner.

**Für die colorimetrische Bestimmung von Silicium im Stahl nach der Molybdänblaumethode** benutzen G. V. L. N. Murty und N. C. Sen[1] das Duboscq-Colorimeter und erreichen damit unter Hinzuziehen des Ilford-Spectrum-Rotfilters 608 ebenso genaue Resultate wie bei Anwendung eines lichtelektrischen Absorptiometers oder einer gravimetrischen Bestimmungsmethode. Bei Untersuchung von legierten Stählen sind die Blindlösungen sorgfältig auf die Legierungsbestandteile des zu untersuchenden Stahles abzustimmen. Zum Auflösen der Stahlproben wird eine oxydierende Mischung bestehend aus einer Lösung von Ammoniumpersulfat in verdünnter Schwefelsäure vorgeschlagen. Es wird so gearbeitet, daß die Ablesungen am Colorimeter unmittelbar die Prozentgehalte an Silicium angeben. H. Schmidt.

**Zur Kupferbestimmung im Stahl** verwenden D. L. Carpenter und A. D. Hopkins[2] das von J. G. Fife und S. Torrance[3] angegebene *Verfahren der inneren Elektrolyse*. Nach den durchgeführten Versuchen kann man in reinen, Kupfer- und Eisensulfat enthaltenden Lösungen 10—25 mg Cu mit einem maximalen Fehler von ± 0,3 mg neben 5 g Eisen bestimmen. Zur Kupferbestimmung in Stahl löst man 5 g Späne in einem Säuregemisch von 10 ml konzentrierter Salzsäure und 100 ml 1 + 4 oder 1 + 9 verdünnter Schwefelsäure. In diesen Säuregemischen lösen sich die Proben in weniger als 45 min. Man filtriert, neutralisiert nahezu mit Ammoniak, säuert dann mit 3 ml konzentrierter Schwefelsäure an, versetzt mit überschüssigem Hydrazinsulfat, verdünnt auf 300 ml und verfährt weiter nach Fife und Torrance. Es ist auffallend, daß die Kupferwerte in den Stahllösungen bei Gehalten von etwa 0,2% Cu beträchtliche Schwankungen aufweisen. Die Werte werden aber genau, wenn man den Lösungen vor der Elektrolyse eine bestimmte Menge Kupfersulfat (mit etwa 10 mg Cu-Gehalt) zusetzt und die zugefügte Cu-Menge vom gefundenen Gesamtwert abzieht. In dieser Form wird das Verfahren empfohlen und es wird versucht, eine Erklärung für die geschilderten Beobachtungen zu geben. H. Schmidt.

**Die potentiometrische Bestimmung von Zink in Magnesiumlegierungen** mit Kaliumcyanoferrat(II)-lösung kann nach L. J. Poljak und F. M. Semjakin[4] ohne vorhergehende Trennung der meisten anderen Legierungsbestandteile, wie Mn, Mg, Al erfolgen. Die Analysendauer beträgt 40 min, der absolute Fehler ± 0,02—0,03%. — Man löst 1 g Legierung in 25 ml Schwefelsäure (1:5), trennt unlösliches Kupfer, überführt die Lösung in ein 200—250 ml großes Becherglas, gibt 1,5 ml konz. Schwefelsäure, 30 ml gesättigte Kaliumsulfatlösung zu, verdünnt mit Wasser auf

[1] Metallurgia (Manchr.) **45**, 53 (1952). The Tata Iron and Steel Co., Ltd., Jamshedpur (Indien).

[2] Analyst (Lond.) **77**, 86 (1952). Univ. College of South Wales and Montmouthshire, Cardiff.

[3] Analyst **62**, 29 (1937); vgl. diese Z. **112**, 357 (1938); J. G. Fife: Analyst **76**, 731 (1951); vgl. diese Z. **137**, 145 (1952).

[4] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 24 (1950) [Russisch].

100—120 ml, erwärmt auf 75° C, gibt 10—12 Tropfen rote Blutlaugensalzlösung zu (6 g in 1 l Wasser) und titriert potentiometrisch bei konstant gehaltener Temperatur mit 0,025 n Lösung von gelbem Blutlaugensalz. Die Titration erfolgt ohne Kompensation mit glatter Platinelektrode als Indicatorelektrode und gesättigter Kalomelelektrode als Vergleichselektrode. Bei der Analyse von eisenhaltigen Legierungen wird der störende Einfluß des Eisens durch Überführung in den Oxalatkomplex (oder den Pyrophosphatkomplex) beseitigt. Das Filtrat nach Trennung von Kupfer wird zur Oxydation von $Fe^{2+}$ tropfenweise mit 0,05 n Kaliumpermanganatlösung bis zur beständigen Rosafärbung versetzt. Man kocht die Flüssigkeit bis zur Entfärbung, gibt 25 ml gesättigte Oxalsäurelösung und 30 ml gesättigte Kaliumsulfatlösung zu, erwärmt auf 75° C, versetzt mit 10—12 Tropfen Kaliumferricyanidlösung und titriert mit 0,025 n Kaliumferrocyanidlösung. Durch die Oxalsäure werden noch andere Komponenten der Legierung als Komplexe gebunden, so Aluminium und Mangan, es bleiben nach nur Magnesium und Zink. Bei Verwendung von Oxalsäure können auch kleine Mengen Zink (bis 1%) mit genügender Genauigkeit bestimmt werden. A. Trofimow.

**Die Bestimmungsmethoden von Aluminium in Kupferlegierungen** wurden von J. Kinnunen und B. Merikanto[1] in bezug auf ihre Brauchbarkeit als Schnellverfahren für Betriebskontrolle untersucht. Die Bestimmung unter Zuhilfenahme der Quecksilber-Kathodenzelle ist genau, aber nicht hinreichend rasch. Das Oxinatverfahren unter Zusatz von Cyanid als Komplexbildner gibt gewichts- und maßanalytisch befriedigende Resultate, hat aber den Nachteil, daß Mangan stört; außerdem ist der Zeitbedarf auch recht groß. Die Verfasser fanden schließlich in der Titration mit Natriumfluoridlösung ein brauchbares Schnellverfahren. Es kann in zweierlei Art ausgeführt werden, nämlich mit Eisensalicylat als Indicator, wobei Kupfer mit Thioharnstoff zu maskieren ist, oder mit Morin als Indicator. — *Eisensalicylatmethode.* Man löst 0,5 g der Aluminium-Bronzelegierung in einem weithalsigen Erlenmeyerkolben mit wenig Salzsäure unter tropfenweisem Zusatz von 30%igem Wasserstoffperoxyd, macht dann stark ammoniakalisch, zersetzt den Wasserstoffperoxyd-Überschuß und löst das Ausgefallene mit einem Überschuß von 6 ml Essigsäure (1:1), bei Anwesenheit von viel Eisen mit einem Überschuß von 25 ml Eisessig. Man gibt noch 20 ml Wasser und 50 ml Cellosolve oder Carbitol zu, sättigt die Lösung mit Natriumchlorid, setzt 5 ml 10%iger Natriumsalicylatlösung und 20 ml gesättigter Thioharnstofflösung zu sowie, wenn nötig, einen Tropfen 0,1 mol. Eisenchloridindicator-Lösung. Unmittelbar darauf titriert man mit 0,6 mol. Natriumfluoridlösung bis zum Verschwinden der Rotfärbung. Vorhandenes Eisen muß in gesonderter Probe bestimmt und die ihm entsprechende Menge Fluoridlösung muß vom Gesamtverbrauch abgezogen werden. Blei und Zinn sind vor der Al-Bestimmung zu entfernen. — *Morinmethode.* Die wie oben gelöste, ammoniakalisch gemachte und mit 25 ml überschüssiger Essigsäure wieder angesäuerte Aluminiumprobe versetzt man mit 2 ml 1%iger Gummiarabicum-Lösung, 50 ml Methanol und 10 Tropfen 0,4%iger methylalkoholischer Morinlösung. Man titriert dann mit Natriumfluoridlösung bis zum Verschwinden der Fluorescenz im ultravioletten Licht. Eisen wird bei dieser Arbeitsweise nicht mitbestimmt. H. Zellner.

**Für die Zinkbestimmung in Aluminiumlegierungen** empfiehlt G. Carrara[2] eine maßanalytische Methode, die auf der Fällung des Zinks mit einer bekannten

[1] Analyt. Chemistry **23**, 1690 (1951). Outokumpu Oy, Metalworks, Pori, Finnl.
[2] Alluminio **19**, 537 (1950). Ist. Sperim. dei Metalli Leggeri-Divisione Ricerche, Novara.

Menge von Kalium-Quecksilber(II)-Rhodanid und Rücktitration des nicht verbrauchten Reagenses mit einer $Hg(NO_3)_2$-Lösung bekannten Titers beruht. Die erhaltenen Werte sind bei Zinkgehalten von 5—8% gut reproduzierbar und entsprechen sehr genau den theoretischen Gehalten. Anwesende schwere Metalle müssen vor der Zinkbestimmung entfernt werden.

*Reagens*: Man löst 14,4 g Kaliumrhodanid in sehr wenig Wasser, versetzt mit 25 g Quecksilber(II)-rhodanid, löst unter leichtem Erwärmen und füllt zum Liter auf. — *Arbeitsweise*: Man löst 1 g Legierung in 25 ml Salzsäure (1:1), oxydiert mit 1 ml konz. Salpetersäure, vertreibt die Stickoxyde und fällt Kupfer nach weiterem Ansäuern mit 10 ml Salzsäure (1:1) und Verdünnen auf 125 ml mit Schwefelwasserstoff. Aus dem Filtrat des wie üblich gewaschenen Niederschlages vertreibt man $H_2S$ durch Kochen, fügt 15 ml Schwefelsäure zu und verdampft bis zum Auftreten von Schwefelsäurenebeln. Der Rückstand wird in wenig heißem Wasser gelöst, die Lösung wird auf 200 ml verdünnt, mit 12 g Ammoniumsulfat und 15 ml 50%iger Weinsäurelösung versetzt und mit Natronlauge gegen Methylorange genau neutralisiert. Man fügt hierauf 3 ml Schwefelsäure (1:20) zu, verdünnt auf 400 ml und fällt Zink heiß mit Schwefelwasserstoff. Der Niederschlag wird filtriert, mit $H_2S$-Wasser gewaschen, dann mit Salzsäure-Salpetersäure gelöst. Die filtrierte Lösung versetzt man mit einer Spatelspitze Kaliumsulfat und 5 ml Schwefelsäure, verdampft bis zum Auftreten weißer Nebel, nimmt den Rückstand mit wenig Wasser auf, setzt 25 ml Quecksilberrhodanidreagens zu, füllt mit Wasser zu 100 ml auf und titriert 50 ml des Filtrates nach Verdünnen auf 150 ml und Zusatz von 3 ml $Fe(NH_4)(SO_4)_2$-Lösung mit 0,1 n $Hg(NO_3)_2$-Lösung bis zur Entfärbung. In einer Blindprobe füllt man 25 ml Reagens auf 100 ml auf und titriert 50 ml dieser Lösung wie angegeben.

P. Schmidt.

**Über die Bildungsbedingungen des Silicomolybdatkomplexes und die Bestimmung des Siliciums in Aluminium** stellten M. Armand und J. Berthoux[1] eingehende Untersuchungen an. In bezug auf die Bildung und Messung des Farbkomplexes kommen die Verfasser zu folgenden Schlüssen: Die Entwicklung des Komplexes ist in der Kälte in weniger als 10 min im $p_H$-Bereich 4,0 bis 1,0 vollständig, unabhängig von der Natur der verwendeten Säure. Unterhalb der angegebenen Acidität dauert die Farbentwicklung länger und hängt von der Natur der Säure ab. Mit steigender Molybdatkonzentration steigt die Geschwindigkeit der Farbentwicklung. Es ist aber unvorteilhaft, die Konzentration über etwa 5 mg $MoO_3$ ml zu steigern, weil dann der Zeitgewinn unmerklich wird. Bei Temperaturerhöhung bis 45° C nimmt die Geschwindigkeit der Farbentwicklung zu. Oberhalb 45° C nimmt die Absorption der Lösung rasch ab und es fällt ein gelblichweißer Niederschlag aus. Die Temperatur von 45° C soll also nicht überschritten werden. Das Lambert-Beersche Gesetz wird nur bei streng monochromatischem Licht befolgt. Man sollte bei Wellenlängen über 4000 Å messen, weil die kondensierten Molybdate in diesem Bereich noch nicht absorbieren.

– *Bestimmung des Siliciums in Aluminium.* Beim Lösen der Legierung in Lauge entsteht eine Lösung, die neben Si große Mengen Al und Na enthält. Versuche zeigten, daß diese Stoffe die Entwicklung des Komplexes nicht stören und keine Farbänderungen hervorrufen. Die Eichkurve ist eine schwach gekrümmte Linie, die nicht durch den Koordinatenursprung geht. Das kommt daher, daß die gemessene Absorption sich aus 2 Größen zusammensetzt, nämlich einer Größe, die sich mit dem Si-Gehalt ändert und einer Größe, die die Absorption durch Molybdat, die Reagenzien und die Eigenabsorption des destillierten Wassers und der Küvette

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **5**, 380 (1951). Soc. d'Electro-Chim. et d'Electro-Metall. d'Ugine, Usine de Venthon-Aluminium, Albertville.

umfaßt. Man löst 0,500 g (± 0,0005 g) fein zerteiltes Aluminium unter Erwärmen in 5 ml 10 n Natronlauge in einem bedeckten Nickeltiegel von 120 ml Inhalt, verdünnt nach dem Lösen auf 30 ml, filtriert und fängt das Filtrat in einem 20 ml 10 n Salpetersäure enthaltenden 500 ml-Meßkolben auf. Man wäscht mit möglichst wenig Wasser, erwärmt um die Auflösung des Aluminiumniederschlages zu beschleunigen, kühlt und füllt zur Marke auf. 50 ml der Lösung versetzt man mit 3 ml 10%iger Ammoniummolybdatlösung, rührt um und photometriert nach 10 min bei 3650 oder 4048 Å. Verfasser ziehen die Wellenlänge von 3650 Å trotz der durch die Grundfärbung durch Molybdat bedingten Unbequemlichkeit vor, weil sich die Wellenlänge 3650 Å mit Quecksilberlampe und Glasfilter von Wood leicht isolieren läßt. Die Isolierung der Wellenlänge 4048 Å ist schwieriger, weil die Filter aus gefärbter Gelatine (Wratten, Ilford) der Lichteinwirkung schlecht standhalten und bald unbrauchbar werden. - Die Analysengenauigkeiten betragen bei 0,05—0,50% Si ± 0,005%, bei 0,5—4% Si ±0,04%.

**Die spektrophotometrische Nickelbestimmung in Aluminiumlegierungen** nach dem Verfahren von M. D. Cooper[1] macht wegen der meist vorhandenen, verhältnismäßig großen Kupfermengen Schwierigkeiten, zu deren Behebung M. D. Cooper[2] 3 verschiedene Arbeitsweisen empfiehlt. Bei zwei von diesen wird das Kupfer vor der Nickelbestimmung in bekannter Art entweder mit $H_2S$ oder elektrolytisch entfernt, bei dem dritten beläßt man das Kupfer in der Nickellösung und bringt an dem gefundenen Wert eine entsprechende Korrektur an. Diese Methode wird als Schnellmethode für Betriebsanalysen empfohlen. Man löst die zu untersuchende Legierung wie üblich in 20%iger Natronlauge, filtriert, erhitzt den Filterrückstand, welcher das gesamte Nickel und Kupfer enthält, mit Schwefelsäure zum Rauchen und fluoriert, wenn größere Mengen Kieselsäure zugegen sind. Der Salzrückstand wird in 50 ml Wasser gelöst. A. Kurtenacker.

**Die colorimetrische Bestimmung geringer Mengen Phosphor, Arsen und Silicium in Nickel und Kupfer** nach N. J. Filippova und L. J. Kuznecova[3] beruht auf der selektiven und fraktionierenden Extraktion der Heteropolysäuren des Phosphors, Arsens und Siliciums mit verschiedenen Lösungsmitteln. Die Bestimmung kann sowohl photocolorimetrisch als auch visuell colorimetrisch durchgeführt werden. Der relative Bestimmungsfehler nach beiden Methoden übersteigt nicht 8 $\cdot 10^{0}/_{0}$. Die Bestimmung kann an einem Arbeitstag durchgeführt werden. — Man löst eine Einwaage von 3—5 g durch Erwärmen in Salpetersäure (3:2), wobei auf 1 g Metall 7 ml Säure genommen werden. Nach Abtreibung der Stickoxyde wird die Lösung bis 75 ml verdünnt, mit Ammoniak auf $p_H$ 1.5 eingestellt, auf 100 ml verdünnt, in einen Scheidetrichter übergeführt und mit 6 ml 5%iger Ammoniummolybdatlösung versetzt. Nach 10 min werden 5 ml Butylalkohol und 10 ml Salpetersäure (1:1) zugegeben. Gleichzeitig wird ein Blindversuch angesetzt.

*Bestimmung von Phosphor.* Man schüttelt den Inhalt des Scheidetrichters mit 10 ml eines Gemisches, bestehend aus 1 Teil Butylalkohol und 3 Teilen Chloroform, läßt absetzen, trennt die organische Schicht und extrahiert die wäßrige Schicht noch 2mal mit je 5 ml des Gemisches. In der wäßrigen Lösung wird Arsen bestimmt. Die vereinigten Auszüge werden mit 50 ml Waschflüssigkeit A, bestehend aus 50 ml Wasser, 12 ml konz. Salpetersäure und 3 ml 5%iger Ammoniummolybdatlösung, geschüttelt und die organische Schicht wird getrennt. Wenn die Intensität der Färbung ausreichend ist, so wird der gelbe Komplex colorimetriert, indem man in passenden Zylindern mit Butylalkohol auf 25 ml verdünnt und die Farbintensität mit

[1] Analyt. Chemistry **23**, 875 (1951); vgl. diese Z. **137** 151 (1952).
[2] Analyt. Chemistry **23**, 880 (1951). General Motors Corp., Detroit, Mich.
[3] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 536 (1950) [Russisch].

dem Blindversuch vergleicht. Bei zu geringer Farbintensität reduziert man zu Molybdänblau. Dazu versetzt man die organische Lösung in einem Scheidetrichter mit 20 ml Wasser, 1–2 Tropfen Phenolphthaleinlösung, tropfenweise mit 5%iger Natronlauge bis zur Rosafärbung und dann noch mit 2 ml Lauge im Überschuß. Man schüttelt vorsichtig, wobei Phosphor in die wäßrige alkalische Schicht übergeht. Man trennt die wäßrige Schicht und wiederholt die Behandlung. Die vereinten Auszüge werden tropfenweise mit 10 n Schwefelsäure bis zum Verschwinden der Rosafärbung versetzt. Man verdünnt mit Wasser auf 50 ml, gibt 4 ml 10 n Schwefelsäure und 4 ml 2,5%ige Ammoniummolybdatlösung zu, schüttelt mit 10 ml Butylalkohol, trennt die organische Schicht und extrahiert noch 2 mal mit je 5 ml Butylalkohol. Die alkoholischen Auszüge werden mit 50 ml Waschflüssigkeit B, bestehend aus 50 ml Schwefelsäure (1:9) und 3 ml 5%iger Ammoniummolybdatlösung, gewaschen. Die organische Schicht wird in dem Colorimetrierzylinder mit Butylalkohol auf 25 bis 30 ml verdünnt, mit 5—6 Tropfen frisch zubereiteter Zinn(II)-chloridlösung versetzt und colorimetriert.

*Bestimmung von Arsen.* Die wäßrige Lösung nach Extraktion von Phosphor wird 2 min mit 10 ml eines Gemisches aus gleichen Teilen Butylalkohol und Äthylacetat geschüttelt. Man gibt dann 10 ml Chloroform zu und trennt die organische Schicht, welche die Heteropolysäure von Arsen enthält. Die Extraktion wird noch 2 mal mit je 5 ml Gemisch und 5 ml Chloroform wiederholt. Die wäßrige Schicht wird zur Bestimmung von Silicium verwendet. Die vereinten organischen Auszüge werden mit 50 ml Waschflüssigkeit B behandelt. Da die Intensität der Gelbfärbung für die Colorimetrierung nicht ausreicht, erzeugt man nach dem bei der Phosphorbestimmung angegebenen Verfahren den blauen Komplex.

*Bestimmung von Silicium.* Man säuert die wäßrige Lösung nach Entfernung von Phosphor und Arsen mit 10 ml Salpetersäure (1:2) an, extrahiert mit 10 ml Butylalkohol, trennt die organische Schicht und zieht noch 3 mal mit je 5 ml Butylalkohol aus. Die vereinten Extrakte werden mit 50 ml Waschflüssigkeit A behandelt. Bei genügender Intensität der Gelbfärbung wird die organische Lösung in dem Colorimetrierzylinder mit Butylalkohol auf 25 ml verdünnt und colorimetriert. Bei unzureichender Farbintensität wird der Extrakt mit Waschflüssigkeit B behandelt und die Colorimetrierung in Form des blauen Komplexes durchgeführt. Zu diesem Zweck wird der gewaschene Auszug mit Butylalkohol auf 25–30 ml verdünnt, mit 5–6 Tropfen 2%iger Zinn(II)-chloridlösung versetzt und colorimetriert.

Nach der angeführten Methode können noch tausendstel bis zehntausendstel Prozent Phosphor, Arsen oder Silicium in Nickel oder Kupfer bestimmt werden.

A. Trofimow.

**Zur Bestimmung geringer Zusätze von Nickel in Blei** und aktiven Massen des Bleiakkumulators wird nach A. S. Andreev, O. P. Azreljan und E. S. Pospelova[1] die zu untersuchende Bleiprobe in Salpetersäure gelöst und Blei durch Elektrolyse gefällt. Im Filtrat wird Nickel mit Dimethylglyoxim in Gegenwart von Oxydationsmitteln colorimetrisch bestimmt. Die Bestimmung wird nicht gestört durch Blei in Konzentrationen bis 0,5 mg/l, durch Kupfer bis 0,02 mg/l, durch Eisen(II) bis 0,1 mg/l und durch Eisen(III) bis 1 mg/l. — *Bestimmung von Nickel in Blei.* Man löst 3 g Blei unter Erwärmen in 125 ml Salpetersäure (1:4). Die auf 80—90°C erwärmte Lösung wird bei einer Stromstärke von 1,0–2 Amp. 2 Std elektrolysiert. Die Elektrolytlösung wird eingedampft, der Rückstand unter Erwärmen in 1 ml Salpetersäure (1:4) und 10—15 ml Wasser gelöst. Man überführt die Lösung in einen Colorimetrierzylinder, versetzt mit 2 ml 25%iger Seignettesalzlösung, 5 ml 5%iger Natronlauge, 4 ml Bromwasser (1 ml Brom auf 1 l

[1] Ž. anal. Chim. **6**, 375 (1951) [Russisch].

Wasser) und 5 ml alkalischer Dimethylglyoximlösung (1%ige Lösung in 5%iger Lauge) und colorimetriert. Die Methode gibt gut übereinstimmende Resultate mit der polarographischen Methode, insbesondere bei 0,00015—0,0015% Nickel. — *Bestimmung von Nickel in aktiven Massen.* Man erhitzt 3 g *negative* aktive Masse 15—30 min, löst nach dem Abkühlen in 100 ml siedend heißer Salpetersäure (1 : 4) und elektrolysiert 2 Std bei 80—90°C und 1—1,5 Amp. Die Elektrolytlösung wird eingedampft, der Rückstand mit 5 ml Salpetersäure (D 1,4) und einigen ml Wasser behandelt und wieder eingedampft. Man befeuchtet nun den Rückstand mit 1 ml Schwefelsäure (1 : 4), 15—20 ml heißem Wasser, erwärmt 20 bis 30 min, filtriert in einen Colorimetrierzylinder und verfährt weiter wie beschrieben. Bei der Analyse von *positiven* Massen werden zum heißen Gemisch von Einwaage und Salpetersäure 1,5—2 ml 30%iges Wasserstoffperoxyd zugegeben und die Lösung mindestens 1 Std bis zur Zersetzung des Peroxydüberschusses gekocht. Man elektrolysiert dann wie bei der Analyse der negativen Massen. Der Eindampfrückstand nach der Elektrolyse wird 3—4mal mit 5 ml Salpetersäure (D 1,4) und einigen ml Wasser behandelt und eingedampft. Man löst danach in heißem Wasser unter Zugabe von 1 ml Schwefelsäure (1 : 4), überführt die Lösung in einen Colorimetrierzylinder und verfährt wie oben. A. Trofimow.

**Für die Bestimmung kleiner Mengen von gelbem Phosphor in rotem** extrahieren R. S. Oks und D. I. Kostin[1] die Probe mit Benzol, oxydieren zu Phosphorsäure und bestimmen diese nach dem Molybdänblauverfahren colorimetrisch. Extraktion mit Schwefelkohlenstoff statt mit Benzol liefert zu hohe Resultate, und zwar steigen diese mit der Menge des angewandten Schwefelkohlenstoffs rasch auf das zwei- bis dreifache der wahren Werte an. Es ist möglich, daß $CS_2$ mit rotem Phosphor reagiert oder ihn zum Teil löst. — Man schüttelt 10 g roten Phosphor mit 20 ml trockenem Benzol, filtriert in einen 50 ml-Meßkolben, wäscht Niederschlag und Filter mit Benzol und füllt das Filtrat damit bis zur Marke auf. 20 ml Benzolextrakt schüttelt man in einem Scheidetrichter 10 min lang mit 30 ml angesäuerter 0,02 n $KMnO_4$-Lösung (10 ml konz. Schwefelsäure auf 1 Liter Permanganatlösung), läßt die wäßrige Schicht ab und wiederholt diese Operation zweimal. Die wäßrige Lösung wird bis zur Ausscheidung von $MnO_2$ gekocht, in einen 100 ml-Meßkolben filtriert, Filter und Niederschlag werden mit heißem Wasser gewaschen, das Filtrat wird zur Marke aufgefüllt. Zur Colorimetrierung werden 25 ml Lösung in einen 50 ml-Kolben gebracht, mit 3 ml 5%iger schwefelsaurer Ammoniummolybdatlösung, 2 ml 20%iger Natriumsulfitlösung und 2 ml 0,5%iger Hydrochinonlösung versetzt. Man verdünnt zur Marke und mißt nach 1 Std im Photometer. Die gewichtsanalytische Phosphatbestimmung liefert mit der colorimetrischen auf 0,001—0,002% übereinstimmende Werte. Eine Verlängerung der Extraktionsdauer bis auf zwei Tage hat keinen Einfluß auf die Ergebnisse. A. Trofimow.

**Zur Mikrobestimmung von Wasser in Mineralien** empfiehlt E. B. Sandell[2] eine Abänderung der Makromethode von L. L. Penfield[3]. Das ausgetriebene Wasser wird in einem verschlossenen Rohr gewogen und eine kleine Korrektur für Wasserverluste angebracht. Freigesetztes Kohlendioxyd wird durch Einführung eines lose passenden Glasstabes aus dem Rohr vor dem Wägen verdrängt. — *Ausführung*: In ein 100 mm langes, trockenes Penfield-Rohr aus Pyrexglas (lichte Weite 2,5 bis 3 mm) bringt man 20—30 mg Probe, die man bei Gegenwart von Fluor oder anderen flüchtigen Substanzen mit dem doppelten Gewicht vorher

[1] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 269 (1950) [Russisch].

[2] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **38**, 487 (1951). Univ. of Minnesota, Minneapolis, Minnesota.

[3] Z. anorg. Chem. **7**, 22 (1894); vgl. diese Z. **36**, 34 (1897).

auf Rotglut erhitzten Bleioxyds mischt; wenn sich HCl oder $SO_3$ verflüchtigen können, wird statt PbO besser CaO angewandt. Das PENFIELD-Rohr wird durch eine vertikal stehende Asbestplatte gesteckt, so daß es sich in völlig oder fast horizontaler Lage befindet und auf der einen Seite 3 bis 4 cm des zugeschmolzenen Endes herausragen. Dann bringt man mit Hilfe eines Stückchens Gummischlauch eine Capillarspitze (Öffnung 0,01 bis 0,02 mm weit) am offenen Ende des Rohrs an. Das zugeschmolzene Ende wird in einen dicht passend zusammengerollten Streifen von Nichrom-Band (Länge etwa 20 mm) gesteckt. Um das andere Ende wird ein dauernd feucht zu haltendes Stück Stoff gewickelt. Es wird erst schwach, dann stärker und schließlich etwa 3 min lang mit einem MEKER-Brenner oder Gebläse erhitzt, darauf wird das 2 bis 3 cm lange Stück des Glasrohrs, das die Probe enthält, abgeschmolzen. Nach Abkühlen entfernt man die Capillare und schiebt in das Rohr, wenn die Probe Carbonat enthalten hatte, schnell einen trockenen Glasstab, der so bemessen ist, daß er das Rohr fast völlig ausfüllt. Unmittelbar verschließt man das Rohr mit Gummischlauch und eingeschobenem Glasstopfen und tariert es gegen ein ebenso abgewischtes und verstopftes Rohr mit oder ohne Glasstab aus (auf 0,005 mg genau) Das Gewicht des PENFIELD-Rohrs muß konstant bleiben. Nimmt es allmählich ab, so ist die Apparatur undicht. Sodann wird das Rohr mittels Durchsaugen von Luft bei Zimmertemperatur getrocknet, der Stab durch leichtes Erwärmen. Rohr und Stab werden nach Erkalten gegen die Tara zurückgewogen. PENFIELD- und Tararohr bleiben dabei zweckmäßig geöffnet. — Zwecks Bestimmung des Korrekturfaktors für den Wasserverlust wird eine Substanz bekannten Wassergehalts (z. B. Gips) genau so behandelt. Bei Gegenwart von Carbonat in der zu untersuchenden Probe erübrigt sich die Korrektur meist, weil der Wasserverlust angenähert durch das Gewicht des nicht vollständig entfernten Kohlendioxyds kompensiert wird. Jedoch ist die von PENFIELD beschriebene Korrektur für das von $CO_2$ mitgeführte Wasser anzubringen. Die Mikromethode gibt aus unbekannten Gründen für Silicatgesteine höhere Wassergehalte als die übliche Makromethode, während sonst gute Übereinstimmung erzielt wurde. W. DEWALD.

**Für die Borbestimmung in Metallboriden** empfiehlt H. BLUMENTHAL[1] das folgende Verfahren: Man schmelzt die Probe mit Alkalicarbonat-Alkalinitrat, fällt die vorhandenen Metalle aus der Lösung der Schmelze mit Bariumcarbonat und titriert die Borsäure im Filtrat nach Zusatz von Mannit visuell oder potentiometrisch. Das Verfahren ist rascher auszuführen als die übliche Destillationsmethode, außerdem ist es genauer. Bariumcarbonat ist als Fällungsmittel den bisher vorgeschlagenen Mitteln NaOH, $Ba(OH)_2$ oder $CaCO_3$ vorzuziehen, da der $p_H$-Wert der Lösung nicht über $p_H$ 6,5 steigt, daher kein $CO_2$ aus der Luft aufgenommen wird und nicht die Gefahr des Mitreißens von Borat durch den Metallniederschlag besteht. Bei der potentiometrischen Titration der Borsäure mit Alkalilauge muß zu genauen $p_H$-Werten titriert werden, und zwar zunächst zu einem bestimmten $p_H$-Wert zwischen 5 und 7 für die Neutralisation der vorhandenen Salzsäure und dann nach Mannitzusatz zu einem $p_H$-Wert zwischen $p_H$ 8,6 und 9,4. Bei der Einstellung der Alkalilauge gegen reine Borsäure ist auf genau die gleichen $p_H$-Werte zu titrieren. Für die visuelle Titration wird ein Mischindicator aus Methylrot, Bromkresolgrün, Phenolphthalein und Thymolphthalein vorgeschlagen, der scharfe Farbumschläge von Rosa nach Grün bei der Neutralisation der Salzsäure und von Grün nach Purpur bei der Endtitration zeigt. — Das Verfahren wurde zur Untersuchung der Boride von Fe, Cr, W, Ti, Zr, Th, V, Nb, Ta, Ca, Ce, Al, ferner für Borcarbid, Bornitrid, amorphes Bor und Elektrolytbor angewandt. Die Resultate sind im allgemeinen sehr gut

[1] Analyt. Chemistry **23**, 992 (1951). Amer. Electro Metal Corp., Yonkers, N. Y.

reproduzierbar, bei Zusatzversuchen wurden die zugefügten Bormengen mit sehr geringen Abweichungen wiedergefunden. Nur bei Tantalborid ergeben sich größere Fehler. Für die Boride der mit $BaCO_3$ nicht fällbaren Metalle (Ni, Mn usw.) ist das Verfahren nicht anwendbar.

*Mischindicator.* In 100 ml Methylalkohol werden 0,05 g Methylrot, 0,1 g Bromkresolgrün, 0,3 g Phenolphthalein und 0,3 g Thymolphthalein gelöst.

*Lösen der Probe.* Ungefähr 100 mg der feinstpulverisierten Probe werden in einem Platintiegel mit der 10fachen Menge Natriumcarbonat gemischt und geschmolzen. Nach ungefähr 5 min läßt man etwas abkühlen, fügt 100—200 mg Natriumnitrat zu und erhitzt bis zur vollständigen Schmelze noch etwa 20 min lang. Nach dem Abkühlen löst man in 50 ml Salzsäure (1:1), wobei Kochen zu vermeiden ist. Bei elementarem Bor oder anderen Materialien mit hohem Borgehalt verdoppelt man die Menge $Na_2CO_3$ und nimmt nur einen aliquoten Teil der Lösung zur Metallfällung. Aluminiumboride und Chromboride werden mit einer Mischung von Natriumcarbonat-Natriumnitrat geschmolzen. Boride von Tantal und Niob werden mit Kaliumcarbonat und Kaliumnitrat geschmolzen, die Lösung des Schmelzkuchens erfolgt in diesen Fällen und bei Wolframborid in kaltem Wasser, dann erst werden 50 ml Salzsäure (1:1) zugefügt, worauf die Analyse wie gewöhnlich zu Ende geführt wird. Um eine vollständige Ausfällung von Vanadin mit $BaCO_3$ zu erreichen, wird Eisen(III)-chlorid zugesetzt. — *Fällung der Metalle*: Die salzsaure Lösung wird auf 200 ml verdünnt und mit 20 ml einer Natriumhydroxydlösung (1:2) versetzt. Unter ständigem Rühren gibt man dann 10 g feingepulvertes Bariumcarbonat hinzu, erhitzt langsam zum Sieden und kocht 5 min. Es muß darauf geachtet werden, daß sich immer noch ein kleiner Überschuß von Bariumcarbonat auf dem Boden des Becherglases befindet. Nach ½stündigem Stehen auf der Heizplatte saugt man den Niederschlag ab und wäscht ihn mit heißem Wasser. Da Bariumcarbonat Chromat-Ionen nicht vollständig ausfällt, ist es im Falle von Chromboriden notwendig, 10 ml einer 10%igen Bariumchloridlösung zuzufügen und erneut kurz aufzukochen. — *Titration der Borsäure*: Das Filtrat mit einem Gesamtvolumen von 400 ml wird mit 3 Tropfen Salzsäure (1:3) gegen Lackmus angesäuert und 3 min gekocht. Man kühlt dann schnell auf 50—60° C, setzt 6 Tropfen Mischindicator zu und titriert mit 0,05 n carbonatfreier Natronlauge bis zur ersten Grünfärbung der Lösung, welche die Neutralisation der Salzsäure anzeigt. Hierauf setzt man 8 g Mannit zu und titriert die Borsäure bis zum Purpurendpunkt. Die potentiometrische Titration erfolgt wie oben angegeben. Man führt Blindversuche mit den gleichen Reagenzienmengen wie bei den Hauptversuchen aus und zieht die Blindwerte von der verbrauchten Laugenmenge ab. H. Schmidt.

**Die Schnellbestimmung von Alkalien in Zement** führt Nella Fongi[1] aus, indem sie die Alkalien zunächst nach dem Verfahren von S. Kallmann[2] als Gemisch von $KClO_4$, KCl und NaCl isoliert, die Salze dann in Wasser löst, in einem aliquoten dieser Lösung das Natrium nach Fällung als Natriumzinkuranylacetat colorimetrisch als Uranylcyanoferrat(II) [$(UO_2)_2$ $Fe(CN)_6$, rotbraun] und in einem anderen Teil der Lösung das Kalium colorimetrisch als Jodoplatinat $K_2PtJ_6$ (weinrot) bestimmt. — Man befeuchtet 0,5 g Probe (± 0,0001 g) in einer Platinschale mit Wasser, fügt 15 ml 40%ige Flußsäure und 10 ml 70%ige Perchlorsäure hinzu und verfährt nach der Arbeitsvorschrift von Kallmann[2] weiter bis zum Abfiltrieren und Auswaschen des Chlorat-Chloridniederschlages. Den Filterrückstand löst man mit 50 ml warmem Wasser, saugt die Lösung durch den Tiegel und fängt sie in der

[1] Ann. di Chimica **41**, 163 (1951). Ist. di Metall. e Tecnologie spec. chimiche, Roma.

[2] Ind. Engng. Chem. anal. Edit. **18**, 678 (1946); vgl. diese Z. **129**, 83 (1949).

den Hauptteil des Niederschlags enthaltenden Pt-Schale auf. Nach dem Eindampfen zur Trockne nimmt man wieder mit etwas Wasser auf und stellt eine 10 ml-Stammlösung her.

*Kaliumbestimmung.* 1 ml der Stammlösung wird in der Porzellanschale (4 cm) mit 2 ml 1,33%iger Chloroplatinsäurelösung versetzt und mittels Infrarot zur Trockne gebracht. Man nimmt den Rückstand mit 5 ml 95 Vol.-%igem Äthanol auf, läßt 1 Std. stehen, filtriert schnell durch ein kleines Filter, wäscht fünfmal mit je 2 ml Äthanol und vertreibt dieses vollständig mittels Infrarot. Den Niederschlag in der Schale löst man in 5 ml warmem Wasser, filtriert durch das gleiche Filter in einen 50 ml-Meßkolben und spült Schale und Filter dreimal mit je 5 ml Wasser nach. Man fügt nach dem Auskühlen 1 Tropfen konzentrierte Salzsäure und 0,5 ml 10%ige Kaliumjodidlösung[1] zu, schüttelt gut durch, erwärmt 15 min und verwendet nach dem Auskühlen auf Raumtemperatur einen geeigneten aliquoten Anteil zur Colorimetrie unter Benutzung einer 1 cm-Küvette, der Hg-Lampe und des Filters Hg 546.

*Natriumbestimmung.* 1 ml der Stammlösung gibt man in ein mit Schliffstopfen versehenes Zentrifugierröhrchen, fügt 2 ml Zinkuranyllösung[2] zu, schüttelt 30 min lang und zentrifugiert dann mit 2000 U/min 5 min lang. Dann dekantiert man die Flüssigkeit ab und wäscht das kristalline Sediment fünfmal mit 2 ml einer an Natriumzinkuranyltripelacetat gesättigten äthanolischen Lösung, wobei nach jedem Waschen 5 min lang zentrifugiert wird. Der Tripelacetatniederschlag wird mit 5 ml Eisessig behandelt und mit warmem Wasser in einen 100 ml-Meßkolben gespült. Nach dem Erkalten setzt man 10 ml 2%ige Kaliumeisen(II)-cyanidlösung zu und füllt auf. Dann beläßt man 15 min im Infrarot und colorimetriert nach dem Auskühlen in einer 0,50 bzw. 0,25 cm-Küvette je nach Konzentration unter Benutzung eines Hg 436-Filters und einer Hg-Lampe.

Die Errechnung des Kalium- und Natriumgehalts erfolgt mittels Eichkurve (lineare Abhängigkeit der $Na_2O$- bzw. $K_2O$-Menge von den Extinktionskoeffizenten). Die Übereinstimmung der nach dieser Methode erhaltenen Werte mit jenen nach dem Verfahren von Lawrence Smith ist sehr gut. H. Freytag.

**Für die chemische Prüfung von Kernbindern** entwickelt R. Leo[3] ein grundsätzliches Schema unter Bezugnahme auf ein reichhaltiges Literaturmaterial, insbesondere auf die wenig zugängliche Referatensammlung des Unterausschusses Kernbinder des „V.D.G.". Ein einleitend gegebener Überblick über die häufigst verwendeten Rohstoffe erhellt die Verschiedenartigkeit der analytischen Methoden, da Tone, Soda, Ca- und Mg-Verbindungen, Sand, Asche, Zement, Schlacke in gleicher Weise eine Rolle spielen, wie Kohlenhydrate, Ablaugen, Tallöl und andere Öle, Trane, Peche, Harze, Teere usw. Die grobe Vorprüfung auf allgemeine Kennzeichen wird unterstützt durch die mikroskopische Voruntersuchung von Streupräparaten und die Beobachtung im filtrierten Licht der Analysenquarzlampe. Die UV-Untersuchung wird kombiniert mit Methoden der Kapillaranalyse, und dem Anfärbungsvermögen gewisser Bestandteile durch Farbstofflösungen. — Diese Vorprüfung erleichtert die folgende qualitative chemische Analyse durch Anwendung der Flammenfärbung, Beobachtung des Glühgeruchs, Feststellung des $p_H$-Werts des wäßrigen Auszugs, Anwendung der Reagenzien des anorganisch-chemischen Untersuchungsganges, Anwendung organischer

[1] B. Lange, „Kolorimetrische Analyse", Verlag Chemie Berlin 1941, S. 77.

[2] J. M. Kolthoff, diese Z. **70**, 397 (1927).

[3] Metallurgie u. Gießereitechnik, 2. Jg., H. 6, S. 187 (1952).

[4] R. Leo, Unters. Meth. f. Kernb. mit Kapillaranal. u. Quarzlampe, AT, VII. 1943, S. 60.

Reagenzien, organischer Lösungsmittel usw. Die quantitativen Prüfungen erstrecken sich auf die Gewinnung aller physikalisch-chemischen Daten der Kernbinder bzw. ihrer irgendwie gewonnenen Einzelbestandteile durch Extrahieren, Destillation, Verseifen, Zerlegen mit Säure, Auflösen in Wasser oder Lösungsmitteln. Hierbei geben die Wichte, das Schüttgewicht bei festen Stoffen, die Viskosität unter Berücksichtigung von thixotropischen Erscheinungen, der evtl. Schmelzpunkt, die selektive Lösungsmittelanalyse, die Refraktion und Bestimmung anderer Kennzahlen, wie Säurezahl, Verseifungszahl, Jodzahl usw. richtungsweisende Aufschlüsse. In üblicher Weise sind die Asche und der Glührückstand festzustellen, wie ferner der Sand- und Tongehalt in 1–10 g-Proben durch Lösen in warmem Wasser und Wägung auf bei 105° C konstantem Filter. Organische Stoffe werden hierbei vorher durch organische Lösungsmittel herausgeholt. Sand und Ton sind durch Abschlämmen zu trennen und zur Wägung zu bringen. Feuchtigkeit und Trockenrückstand werden bei 100–110° C im Trockenschrank oder bei Schmelzgefahr bei 40° C im Vakuumschrank bestimmt. Emulsionsbinder werden in 20–50 g-Proben mit 100 ml wassergesättigtem Xylol abdestilliert und weiter gemessen. Das Wasserunlösliche wird in 20 g Kernbinder durch $^1/_2$stündiges Kochen in 300 ml Wasser in gewogenem Becherglas ausgelaugt, durch gewogenes Faltenfilter gegeben, heiß gewaschen und über 12 Std. hin bei 105° C zur Bestimmung gebracht, wobei die Differenz das Wasserlösliche ergibt. Ähnlich geht man auch mit dem Benzollöslichen im Soxhletapparat vor, und identifiziert die gewonnenen Anteile. Für Einzelbestimmungen sind eine Fülle von Hinweisen im Original nachzulesen, wobei ein evtl. Sikkativgehalt herausgehoben sei, der mittels Behandlung mit verdünnter Salpeter- oder Essigsäure bei 60–80° C extrahierend mehrfach behandelt wird, um Pb, Mn, Co, Zn in bekannter Weise zu bestimmen. Technische Wertprüfungen runden das Bild ab. W. Gottwald.

**Die Bestimmung von Titan(III) in titanhaltigen Schlacken** nach L. E. Mac Cardle und E. R. Scheffer[1] beruht darauf, daß man in einer Probe die Summe von Titan(III) und Eisen(II) durch Titration mit Vanadinsäurelösung, in einer zweiten Probe das Gesamteisen bestimmt. Titan(III) ergibt sich dann aus der Differenz. Fe(III) kann in Schlacken, die Ti(III) enthalten, nicht vorhanden sein. Der nach einem üblichen Verfahren bestimmte Gesamteisengehalt ist also identisch mit dem Eisen(II)-Gehalt. Metallisches Eisen darf nicht anwesend sein. — *0,36 n Vanadinsäurelösung:* Man löst 50 g $V_2O_5$ in 500 ml Wasser und 150 ml konz. Schwefelsäure, filtriert wenn nötig durch Glaswolle und verdünnt nach dem Abkühlen auf 1 l. Der Titer wird mit 0,1 n Eisen(II)-Ammoniumsulfatlösung gestellt. — *Analysenvorschrift*: Man versetzt 0,5 g Schlacke in einer 100 ml-Platinschale mit 10 ml $V_2O_5$-Lösung, fügt langsam 30 ml Schwefelsäure (1 : 3) zu, erhitzt zum Sieden und läßt dann vorsichtig 10 ml Flußsäure zufließen. Wenn alles gelöst ist, läßt man abkühlen, überspült in ein 800 ml-Becherglas, das 300 ml Wasser und 10 ml Phosphorsäure enthält und titriert nach Zusatz von 5 Tropfen Bariumdiphenylaminsulfonat-Indicator mit Eisen(II)-ammoniumsulfatlösung auf blaugrün. — Fehlergrenze: ± 0,05%. W. Dewald.

**Zur Schnellbestimmung von Phosphat in einem Agglomerat von Eisenerzen** erwärmt man nach R. S. Kanevskaja[2] 1 g Agglomerat in einer Porzellanschale mit 25 ml Königswasser, verdampft zur Trockene und erhitzt den Rückstand 30 min auf 120–130° C. Man gibt dann 20 ml konz. Salzsäure zu, löst die Salze durch Erwärmen und verdünnt mit wenig heißem Wasser. Der unlösliche Rückstand

[1] Analyt. Chemistry **23**, 1169 (1951). National Lead Co., Titanium Division, South Amboy, N. J.

[2] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 356 (1950) [Russisch].

wird getrennt, erst mit salzsaurem Wasser dann mit reinem Wasser gewaschen, getrocknet und mit dem Filter verascht. Das Filtrat wird aufgehoben. Der Glührückstand wird mit 2 g Soda geschmolzen, die Schmelze mit heißem Wasser ausgezogen und die Lösung mit 25—30 ml Salzsäure (1 : 4) versetzt. Man gibt die noch nicht zersetzte Schmelze zu, erwärmt bis zur völligen Zersetzung, neutralisiert mit Ammoniak bis zur beginnenden Fällung von Hydroxyden, erwärmt zum Sieden, filtriert heiß und wäscht mit heißem Wasser. Der Niederschlag wird dann auf dem Filter mit 20 ml Salpetersäure (1 : 1) gelöst und die Lösung mit der Hauptflüssigkeit vereinigt. Man gibt noch 5 ml Salpetersäure (D 1,40) zu, engt die Flüssigkeit auf 5—7 ml ein, fügt 30 ml 10%ige Ammoniumnitratlösung zu, erwärmt auf 55° C und versetzt mit 40 ml Molybdänreagens und einigen Tropfen Ammoniak. Der gebildete Niederschlag wird nach 1 Std filtriert, 2—3mal mit 1%iger Kaliumnitratlösung neutral gewaschen und dann mit 10 ml titrierter Kalilauge behandelt. Der Laugeüberschuß wird mit Salpetersäure zurücktitriert. Gleichzeitig wird ein Blindversuch mit der gleichen Reagenzienmenge durchgeführt. A. Trofimow.

**Der Nachweis von Titan in Pigmenten** läßt sich nach H. Flaschka[1] in einer Bisulfatperle an der Platindrahtöse durchführen. Die in einer Mikroflamme oder seitlich neben einer Bunsenflamme hergestellte Perle von Kaliumbisulfat wird noch heiß kurz in das Pigment getaucht und unter Drehen ½—1 min erneut erhitzt. In einem Reagensglas, das einige Tropfen verd. Schwefelsäure (1 : 10) enthält, löst man die Perle unter leichtem Erwärmen und fügt 1—2 Tropfen 3%iges Wasserstoffperoxyd hinzu. Gelb- bis Orange-Färbung zeigt Anwesenheit von Titan an. Es wirken störend: Fluorid, viel Nitrat und Acetat. Cer(IV), Vandin(V) und Molybdän(VI) geben ähnliche Färbungen. Diese Ionen (Mo sehr selten) kommen bei Pigmenten nicht vor. Die Empfindlichkeit der angegebenen Titanprobe ist nicht sehr groß, für Pigmente jedoch sicher ausreichend. W. Schmieden.

**Zur Vereinfachung der Aschebestimmung in Kohle** empfiehlt M. M. Lifšic[2] die auf ± 0,01 g genau gewogene Probe von 5 g der Korngröße unter 1 mm auf offener Pfanne vor dem Muffelofen vorzuwärmen und dann bei 850—900° C zu veraschen. Die Feuchtigkeit wird ebenfalls in der offenen Pfanne durch halbstündiges Trocknen bei 105° C bestimmt. — Das Arbeiten in den offenen Pfannen wird von der Redaktion der Zeitschrift beanstandet, außerdem wird von dieser eine Veraschungstemperatur von 800° C vorgeschlagen. A. Trofimow.

**Über die chemische Bestimmung von geringen Beimengungen reduzierender Zucker (Invertzucker) in Rohrzuckerprodukten und Melasse** mit Fehlingscher oder Luffscher Kupferlösung referiert Emma J. McDonald[3] einige neuere, fast durchweg schon anderweitig veröffentlichte fremde Arbeiten, über die auf der 10. Sitzung der internationalen Kommission für einheitliche Zuckeranalysenmethoden in Brüssel 1949 vorgetragen worden war. Es handelt sich um Abänderungen bekannter Methoden in Richtung auf geringere Alkalität, um Störungen durch den großen Überschuß an Rohrzucker soweit wie möglich einzuschränken.
F. Neumann.

**Zur Ermittlung der Natur des Phosphats in Waschmitteln** entwickelt E. Heinerth[4] ein Untersuchungsverfahren. Viele heutige Waschmittel enthalten Ortho-, Pyro-, Poly- oder Metaphosphate. Von den hierzu verwendeten handelsüblichen Phosphaten enthält das Tripolyphosphat ($Na_5P_3O_{10}$) noch Trimeta- und häufig

[1] Fette u. Seifen **53**, 544 (1951). Lack- und Farbenwerke A. Zankl Söhne, Graz.
[2] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 263 (1950) [Russisch].
[3] J. Assoc. off. agricult. Chemists, **34**, 200 (1951).
[4] Fette u. Seifen **53**, 31 (1951). Wissenschaftl. Lab. Henkel & Cie. Düsseldorf.

Pyrophosphat; sog. Tetraphosphat ist ein Gemisch aus Tripoly- und Hexametaphosphat, häufig mit Beimengungen von Pyro- und Trimetaphosphat, während höhere Polyphosphate noch reicher an Hexametaphosphat sind; sogenanntes Hexametaphosphat oder Grahamsches Salz enthält meist Nicht-Metaphosphate; polymeres Kaliummetaphosphat, das in reinem Wasser unlöslich ist, wird zur Löslichmachung mit Natriumsalzen verschnitten.

Zur vorbereitenden Prüfung gehört die Ermittlung der Bruttozusammensetzung und des $p_H$-Werts einer Lösung. Zweckmäßigerweise werden organische Anteile durch Extraktion mit Methanol oder Äthanol entfernt.

Wegen der Gefahr der Hydrolyse zu Ortho- und Pyrophosphat sind nur frisch hergestellte Lösungen brauchbar.

Qualitative Prüfungen: *Orthophosphat*: Man löst 1 g Substanz in 10 ml Wasser, gibt 0,1 g $NaHCO_3$ und 2—3 ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung zu. Gelbe Fällung zeigt Orthophosphat an ($> 0{,}3\%$ Ortho-$P_2O_5$). Es stören: Aktiver Sauerstoff (Entfernen durch schwaches Erwärmen der Lösung mit Platinspirale oder Zugabe weniger Tropfen 0,1%iger $Co(NO_3)_2$-Lösung), Sulfit und Thiosulfat (mit $H_2O_2$ in schwach alkal. Lösung zerstören, $H_2O_2$-Überschuß wie oben zersetzen), Chlorid (mehr $AgNO_3$ zugeben oder besser durch Zugabe der äquivalenten Menge $AgNO_3$ zuvor entfernen), Sulfochloramide (mit Sulfit reduzieren usf.) und Hypochlorite (mit $H_2O_2$ reduzieren). Hexametaphosphat stört, wenn in 5facher Menge, Tripolyphosphat, wenn in 20facher, Pyrophosphat, wenn in 10facher Menge vorhanden. — *Pyro- und Tripolyphosphat*: Mehr als 5% Pyrophosphat (2,7% Pyro-$P_2O_5$) lassen sich wie folgt nachweisen: Man behandelt 1 g Substanz unter Schütteln im Reagensglas mit 10 ml 1 n Natronlauge, filtriert und gibt zum Filtrat etwa $^1/_3$ des Volumens (bzw. so viel, daß Schichttrennung erfolgt) Aceton. Es kristallisiert $Na_4P_2O_7 \cdot 10\,H_2O$ in Nadeln aus (mikroskopisch prüfen). — Empfindlicher und zugleich für den Nachweis von Tripolyphosphat geeignet ist die Methode von Kiel und Coats[1]: Man löst 50 g Zinkacetatdihydrat auf 1 l und fügt 125 ml Eisessig zu. Die Probe, die 0,3—0,5 g $P_2O_5$ enthält, extrahiert man kalt mit Methanol oder Äthanol, löst in 100 ml Wasser, neutralisiert tropfenweise unter Schütteln mit 0,5—1 n Salpetersäure, bis Methylrot eben umschlägt, filtriert (wenn nötig unter Zusatz von A-Kohle oder Zentrifugieren des trüben Filtrats) und setzt zur klaren Lösung 20 ml Zinkacetatlösung zu. Sofort auftretender weißer, amorpher oder allenfalls aus sehr schlecht ausgebildeten Kristallen bestehender Niederschlag ($Zn_2P_2O_7$) zeigt Pyrophosphat an, mehr oder weniger langsame Ausbildung schöner charakteristischer Kristalle ($NaZn_2P_3O_{10} \cdot 9\,H_2O$) dagegen Tripolyphosphat (Mikrophotographien im Original). Unter Umständen größere Substanzmenge anwenden; Lösung soll $p_H$ von 3,7—3,9 haben. 1% Pyrophosphat (0,5% Pyro-$P_2O_5$), läßt sich nachweisen, wenn nicht mehr als 9fache Menge Ortho-, Tripoly- oder Metaphosphat vorhanden ist. 4% Tripolyphosphat (2,3% Tripoly-$P_2O_5$) sind zu erfassen, wenn nicht mehr als 3fache Menge Orthophosphat vorhanden ist. Bei Gegenwart der doppelten Menge Pyrophosphat oder der gleichen bis doppelten Menge Metaphosphat muß der Kristallisation 48 Std. Zeit gelassen werden. Im letzteren Fall sinkt die Empfindlichkeit der Nachweisreaktion. Unter Umständen kann auch Orthophosphat als $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4\,H_2O$ auskristallisieren, das leicht unterschieden werden kann. Im Zweifelsfall müssen die Kristalle quantitativ analysiert werden. — *Metaphosphat*: Ein eindeutiger Nachweis ist schwierig. Verdacht auf Metaphosphat besteht, wenn 1. keine andern Phosphate nachweisbar sind, 2. der $p_H$-Wert der Lösung 7—8 beträgt, 3. Kalium nachweisbar ist (hochpolymeres Kaliummetaphosphat).

[1] J. Amer. Chem. Soc. 49, 2182 (1927).

*Quantitative Analyse*: *Orthophosphat*: Man löst die 0,1 g $P_2O_5$ enthaltende Probe in 100 ml Wasser, setzt Ammoniak zu, fällt mit Magnesiamixtur, rührt ½ Std., filtriert, löst in Essigsäure und fällt erneut. Bei Gegenwart von Kieselsäure raucht man den Niederschlag vor dem Umfällen mit Salzsäure ab. Pyrophosphat soll nicht stören, bei Gegenwart von Tripoly- und Metaphosphat sollen die Werte um 10% zu hoch werden. — *Pyrophosphat*: Man verfährt unter Anwendung von 0,1—0,15 g $P_2O_5$, wägt genau wie bei der qualitativen Prüfung nach Kiel und Coats als $Zn_2P_2O_7$ oder überführt in $Mg_2P_2O_7$. Bei Anwesenheit von Silicat behandelt man den Niederschlag, wie bei Orthophosphatbestimmung beschrieben. Orthophosphat stört nicht, dagegen stören Poly- und Metaphosphat. *Tripolyphosphat* ist nur aus der Differenz zu bestimmen. *Metaphosphat*: Hexametaphosphat bestimmt man nach L. T. Jones[1] durch Fällen in verdünnt saurer Lösung mit $BaCl_2$. Gegenwart von Sulfat stört. Kaliummetaphosphat soll bei dieser Prozedur nur einen geringen Niederschlag geben und am zweckmäßigsten durch eine Kaliumbestimmung erfaßt werden. W. Dewald.

**Zur quantitativen Bestimmung anionogenaktiver Kolloidelektrolyte** (der waschaktiven Substanz in Netzmitteln) ermitteln H. Stüpel und A. von Segesser[2] die Bedingungen, unter denen sich die maßanalytische Methode mit p-Toluidin[3], die ursprünglich nur für Alkylarylsulfonate ausgearbeitet worden war, auf alle anionogenaktiven Haupttypen sowie auf Seifen und Fettsäuren ausdehnen läßt. Bei technischen Dodecylbenzolsulfonaten, deren Durchschnittsmolekulargewicht bei 350 liegt, bei denen man aber infolge eines gewissen Gehaltes an höheren Sulfonationsstufen mit einem praktischen Faktor von 345 rechnen muß, erhält man richtige Werte, wenn man einen 1,7—4fachen Überschuß von p-Toluidin anwendet. Ohne Schwierigkeit lassen sich auf dieselbe Weise Alkylsulfonate bestimmen, wobei mit dem Durchschnittsmolekulargewicht von 363 für Ketten mit 17—20 C-Atomen die praktischen Faktoren der Handelsprodukte übereinstimmen. Sekundäre Alkylsulfate verhalten sich ebenfalls einwandfrei, Faktor 307. Bei Fettalkoholsulfonaten dagegen stört die Bildung stabiler Emulsionen mit dem zur Lösung des Reaktionsproduktes anwesenden Tetrachlorkohlenstoff. Diese Störung kann man beheben durch Mitverwendung anderer waschaktiver Substanzen, z. B. von flüssigen sekundären Alkylsulfaten, am besten aber durch Ersetzen des Tetrachlorkohlenstoffs durch Äther, Faktor 363 bei einem Durchschnittsmolekulargewicht von 300. Fettsäurekondensationsprodukte (z. B. Igepon T) verhalten sich wie Fettalkoholsulfonate. Seifen und Fettsäuren lassen sich wieder mit Tetrachlorkohlenstoff bestimmen. Da sich aber am Schluß bei der Titration mit 0,1 n-Natronlauge milchige Emulsionen bilden, die den Umschlagspunkt schwer erkennen lassen, arbeitet man besser mit n Natronlauge. F. Neumann.

**Eine Schnellmethode zur Bestimmung von Restbenzin in Extraktionsschroten** entwickelte A. Schramme[4]. Die mit überhitztem Wasserdampf ausgetriebenen Lösungsmitteldämpfe werden nach Passieren eines Rundkolbens und eines kurzen Wasserkühlers mit kleiner Gasflamme angezündet. Die Kühlung muß so schwach sein, daß nur das Wasser kondensiert, das Benzin jedoch flüchtig bleibt. Aus Flammenhöhe und Brenndauer läßt sich feststellen, ob das Schrot benzinfrei ist (keine Flamme), Spuren Benzin enthält (0,01—0,1%) oder benzinhaltig ist (0,1% und mehr). Versuchsdauer 5—10 min, für Extraktionsöle 15—20 min. Die Apparatur kann in handlicher Form bezogen werden von der Firma A. Dargatz, Laborbedarf, Hamburg 1. W. Schmieden.

[1] Ind. Eng. Chem. Anal. Edit. **14**, 536 (1942).

[2] Fette u. Seifen **53**, 260, 327 (1951). Seifenfabrik Hochdorf (Luzern).

[3] T. U. Marron u. J. Schifferli, Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **18**, 49 (1946).

[4] Fette u. Seifen **53**, 342 (1951).

**Die Bestimmung von Blei in Trockenstoffen** kann nach H. Flaschka und H. Lackner[1] innerhalb von 30 min genauer bzw. sparsamer als mit den sonst bekannten Verfahren durchgeführt werden durch Fällung des Bleies als Sulfid mit *Thioacetamid*[2] und anschließende Titration als Chromat in salzsaurer Lösung. Die 5—10 mg Blei enthaltende Probe wird in einem Spitzröhrchen von 5—10 ml Inhalt in nicht zu wenig Benzol gelöst und mit einer kleinen Spatelspitze voll Thioacetamid versetzt. Nach einmaligem Aufkochen mit 1—2 ml 0,2 n alkoholischer Kalilauge zentrifugiert man das zusammengeballte Bleisulfid ab, löst den Niederschlag nach Abgießen der klaren Flüssigkeit in wenigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure, spült mit Wasser in ein kleines Becherglas und macht unter Kontrolle mit Methylrot zunächst schwach ammoniakalisch, anschließend mit Eisessig deutlich sauer. Nach Zugabe einiger Tropfen etwa 3 n Kaliumchromatlösung kocht man, bis das Bleichromat feinpulverig und ziegelrot geworden ist. Man filtriert und wäscht mit heißem Wasser chromatfrei. Der Niederschlag wird mit 3 n warmer Salzsäure gelöst und das Chromat entweder jodometrisch oder mit Titan(III)-chlorid titriert. Bei dem jodometrischen Verfahren ist zu beachten, daß Bleijodid die Luftoxydation von $J^-$ katalysiert. Für die Titration mit Titan(III)-chlorid wird die früher[3] beschriebene Reduktorbürette empfohlen. Man erwärmt die Chromatlösung auf 40—50° C, setzt erst etwas Mohrsches Salz (Eisen(III)-frei), dann einige Tropfen 10%ige Kaliumthiocyanatlösung zu und titriert von rot auf farblos, bzw. bei höheren Chromatgehalten auf schwach grünstichig. Auch jede andere Art der Chromattitration ist in mikrochemischer Ausführung anwendbar. — Untersucht wurden bisher nur Naphthenate, Resinate und Linoleate, doch wird angenommen, daß das Verfahren auch auf beliebige andere organische Bleiverbindungen angewendet werden kann, etwa unter Änderung des Lösungsmittels. — *Darstellung von Thioacetamid:* Man kocht Acetamid und Phosphorpentasulfid in benzolischer Lösung einige Zeit am Rückflußkühler und filtriert. Nach Abdunsten des Benzols wird die verbleibende Kristallmasse aus Wasser umkristallisiert. W. Schmieden.

**Zur raschen Reinheitsprüfung von hochprozentigem $\gamma$-Hexachlorcyclohexan** eignet sich nach C.J. Arceneaux[4] die Schmelzpunksbestimmung. Es wurde festgestellt, daß die Schmelzpunktserniedrigung von $\gamma$-Hexachlorcyclohexan proportional der Menge der Verunreinigung durch die anderen Isomeren ist, wenn diese bis zu 10% beträgt. Man findet: % *Verunreinigung* = 1,77 (114 — beobachteter Schmelzpunkt in ° C) = 1,77 · *Schmelzpunkterniedrigung in ° C*. Bei der Untersuchung von hochprozentigen Präparaten (mit 90—100% $\gamma$-Isomeren) sind die Resultate auf 1% genau. Durch Wiederholung der Messungen und Mittelziehung kann die Genauigkeit erhöht werden. Die Schmelzpunktbestimmungen erfolgten nach dem Verfahren von Kofler[5]. — In der Arbeit sind ferner die Kristallformen der *verschiedenen Isomeren des Hexachlorcyclohexans* beschrieben und abgebildet. Schmelzversuche und Erstarrungsbilder der Schmelzen können zur Reinheitsprüfung der reinen $\alpha$-, $\delta$- *und* $\gamma$-*Isomeren von Hexachlorcyclohexan* und zur Reinheitsprüfung von *Tetrachlorbenzol* dienen. A. Kurtenacker.

---

[1] Fette u. Seifen **53**, 80 (1951).

[2] Vgl. diese Z. **134**, 37 (1951).

[3] H. Flaschka, Fette u. Seifen **52**, 681 (1950); vgl. diese Z. **134**, 199, 237 (1951/2).

[4] Analyt. Chemistry **23**, 906 (1951). Ethyl Corp., Baton Rouge, La.

[5] L. Kofler u. A. Kofler, Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische, Innsbruck, Universitätsverlag, Wagner 1948; vgl. diese Z. **129**, 298 (1949).

**Zur quantitativen Bestimmung von Dimeren in Sevanit** benutzt E. A. Peregud[1] die sogenannte Lampenmethode, welche bei der Chlorbestimmung in organischen Substanzen verwendet wird. Die besten Ergebnisse werden erzielt beim Verbrennen von Benzin-Lösungen. — Man übergießt 5—10 g der zu untersuchenden Probe mit 50 ml Benzin und destilliert mit Wasserdampf den Benzinextrakt ab. Das erhaltene Destillat wird von Wasser getrennt und getrocknet. 10 ml Extrakt werden in der Lampe mit einer nichtrußenden Flamme verbrannt. Nach vollständiger Verbrennung wird in die Lampe noch 2 ml reines Benzin gegeben und dasselbe verbrannt. Die Verbrennungsprodukte durchlaufen 2 mit je 20 ml Wasser gefüllte Absorptionsgefäße. In der Absorptionslösung werden die Chlor-Ionen entweder maßanalytisch nach Volhard (durch Titration mit 0,02 n $AgNO_3$ und 0,02 n $NH_4SCN$-Lösung) oder bei einem Dimerengehalt kleiner als 0,02% nach Zusatz von 1 ml 1%iger Salpetersäure und 1 ml 10%iger Silbernitratlösung nephelometrisch bestimmt. A. Trofimow.

**Farbreaktionen mit p-Dimethylaminobenzaldehyd zum Nachweis der Riechstoffe und ätherischen Öle sowie von Phytochromogenen** teilt Arno Müller[2] in einer übersichtlichen Zusammenfassung mit, wobei sich der Verfasser besonders auf seine zahlreichen früheren Arbeiten (aus den Jahren 1938—1944) auf diesem Gebiet bezieht. Die Reaktion mit p-Dimethylaminobenzaldehyd wurde zuerst von Paul Ehrlich[3] zum Nachweis von Urobilinogen im Harn angewendet, die Reaktion wurde später von A. Müller für die oben genannten Zwecke modifiziert, wobei an Stelle der salzsauren Lösung des Reagenses eine Eisessig-phosphorsaure Lösung empfohlen wurde. Das modifizierte „Ehrlich-Müller-Reagens" („EM-Reagens") hat folgende Zusammensetzung: Lösung A = 5% p-Dimethylaminobenzaldehyd in Eisessig, Lösung B = 10% Phosphorsäure (D 1,76) in Eisessig. — Prüfung: Man löst 0,1—0,3 g der zu untersuchenden Substanz in 5 ml Eisessig, fügt je 1 ml der Lösungen A und B zu und beobachtet unter Berücksichtigung der Eigenfarbe des Untersuchungsobjektes die sich bildenden Farben nach 15 min, nach 60 min wie auch nach 24 Std. In besonderen Fällen, so gegenüber verschiedenen aliphatischen Terpenverbindungen oder Isopren, kommt eine verstärkte „EM-Reaktion" zur Anwendung, zu der man statt 1 ml der 10%igen $H_3PO_4$ 0,5 ml $H_3PO_4$ (D 1,75) nimmt. Angezeigt sind dann Perallelversuche mit $H_3PO_4$ allein, da sich einzelne ätherische Öle schon mit dieser verfärben. Es ist zweckmäßig, die bei der „EM-Reaktion" entstehenden Farben mit einem Handspektroskop zu messen und die Absorptionsbanden zu vergleichen. — Zwei Tabellen geben einen Einblick in die EM-Farbreaktionen von Anthranilsäure-, Chinolin-, Pyrrolderivaten usw. bzw. von *Jononen*. — Vereinzelt, so bei *Geraniol* und *Nerol*, beeinflußt die Temperatur die Reaktion. Im *Citronellol* und im *Hydroxycitronellal* können mit dem „EM-Reagens" Verunreinigungen nachgewiesen werden, die *Linaloole* erfahren infolge kaum entfernbarer Verunreinigungen verschiedene Verfärbungen. Tauscht man $H_3PO_4$ gegen $(COOH)_2$ aus, so läßt sich *Methylanthranilat* neben *Indol* nachweisen. Künstliche *Nitromoschussorten* reagieren in alkalischer Lösung, „*Nitromoschus* (*Keton*)" kann mit dem „EM-Reagens" auch quantitativ bestimmt werden. Die spektroskopische Untersuchung der bei der Behandlung zahlreicher ätherischer Öle auftretenden Farben zeigt 2 hervorstechende Gruppen; in der einen, die sich in den ätherischen Ölen häufig findet, liegt das Absorptionsband im Gebiet von 480 bis 530 $m\mu$, in der anderen ähnlich den sichtbaren Absorptionsbanden der echten Azulene, bei 530—700 $m\mu$. Das

[1] Zavodskaja Laborat. (Betriebslab.) **16**, 153 (1950) [Russisch].

[2] Chemiker-Ztg. 1951, 673.

[3] Med. Woche (1901) Nr. 15; siehe auch Neubauer, Sitzungsber. Ges. Morph. Physiol., München (1903), Heft 2; Zbl. inn. Med. **26**, 833 (1905) u. a.

verstärkte „EM-Reagens" bewirkt bei *Isopren*, aus dem sich unter Einwirkung von $H_2SO_4$-Eisessig Terpenkörper bilden lassen, typische terpenochrome Farbreaktionen. Gut nachweisbar sind Chromogene der Pflanzenfarbstoffe, wichtige vom Typus des *Catechins* wurden dabei ermittelt. A. Herrmann.

## 4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

**Zur Bestimmung kleiner Mengen von Silicaten und Phosphaten nebeneinander in biologischen Objekten** benutzen V. A. Pjankov und E. G. Marzolis[1] das colorimetrische Molybdänblauverfahren. In einem Teil der Lösung bestimmt man in Gegenwart von Weinsäure die Menge $SiO_2$ allein, im anderen Teil ohne Zugabe von Weinsäure die Summe von $SiO_2 + P_2O_5$. Man verascht von $SiO_2$-reichen Proben 0,05—0,1 g, von $SiO_2$-armen Proben 0,5—1,0 g der getrockneten und feinzerkleinerten Substanz im Muffelofen und schmelzt die Asche mit 0,5 g Natriumkaliumcarbonat 20—30 min lang. Die Schmelze wird mit heißem Wasser ausgelaugt, die Lösung filtriert und der Rückstand mit heißem Wasser gewaschen. Das Filtrat wird mit 4 ml konz. Essigsäure angesäuert und nach Aufhören der $CO_2$-Entwicklung mit 4 ml 10%iger Ammoniummolybdatlösung versetzt. Man verdünnt auf 40—60 ml und teilt die Lösung in zwei gleichgroße Teile. Zu einem Teil gibt man 5 ml 10%ige Weinsäurelösung und 2 ml Hydrochinonsulfitlösung, erwärmt 10 min auf siedendem Wasserbad, kühlt ab, verdünnt mit Wasser auf 100 ml und photocolorimetriert. Der andere Teil der Lösung wird genau so behandelt, jedoch unterbleibt die Zugabe von Weinsäure. Die Bestimmung wird durch Eisen- und Aluminiumoxyde nicht gestört. A. Trofimow.

**Eine Mikrojodbestimmung in biologischem Material** in Anlehnung an die Vorschrift von Th. Leipert[2] geben M. K. Zacherl und W. Stöckl[3]. Die wesentlichsten Unterschiede bestehen in einer Vereinfachung der Apparatur, der Absorption des Jods und seiner Weiterbehandlung bis zur endgültigen Bestimmung. Die Oxydation erfolgt wie bei Leipert mit Chromsäure-Schwefelsäure in Gegenwart von Cer(IV)-sulfat. Das Oxydationsgemisch wird mit einem Bunsen-Brenner solange erhitzt, bis es sich gelbgrün verfärbt. Für 10 ml Serum braucht man 20 ml gesättigte Chromsäurelösung und 100 ml Schwefelsäure. Nach dem Abkühlen wird mit 120—150 ml bidestilliertem Wasser vorsichtig verdünnt, der Kolben an die Destillationsapparatur angeschlossen und unter Durchleiten von Kohlensäure ohne Vorlagegefäß etwas gekocht. Dadurch wird der Leerwert fast auf Null herabgedrückt. Als Vorlage verwenden die Verfasser 5 ml Brom-Eisessig-Acetat-Lösung (25 g Natriumacetat in 250 ml Eisessig + 1 ml Brom) und 5 ml 20%ige Acetatlösung, die Destillation wird unter Zusatz von 30 ml Arsenitlösung[2] fortgesetzt, bis alles Jod übergetrieben ist. In das Vorlagegefäß gibt man 2—3 Tropfen Ameisensäure zur Reduktion des Broms und erwärmt nach eingetretener Entfärbung 5 min im Wasserbad. Sind über 10 $\mu$g Jod zu erwarten, so kühlt man die Jodatlösung rasch ab, setzt etwas Kaliumjodid und etwa 0,5 ml 2 n Schwefelsäure zu, läßt bedeckt 5 min stehen und titriert dann mit 0,01 n Thiosulfat aus einer Gorbach-Bürette. Bei geringeren Jodmengen wird das Jod nach Zusatz von Kaliumjodid und 2 n Schwefelsäure nochmals in eine gleichartige Vorlage destilliert, wodurch eine 36fache Jodmenge zur Titration gebracht wird. Die Beleganalysen zeigen ausgezeichnete Übereinstimmung, es kann noch 1 $\mu$g Jod mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden. K. Hinsberg.

[1] Biochimija **17**, 39 (1952) [Russisch].

[2] Biochem. Z. **261**, 436 (1933); vgl. diese Z. **97**, 368 (1934).

[3] Mikrochemie u. Mikrochim. Acta (Wien) **38**, 278 (1951). Tierärztl. Hochsch. Wien.